



***Facultad
de
Ciencias***

**Resolución estructural del Molibdato de
Magnesio MgMoO_4 mediante difracción de
rayos X con monocristal a altas presiones**

**(Structural resolution of Magnesium
Molybdate MgMoO_4 by X-ray diffraction with
single crystal at high pressures)**

Trabajo de Fin de Grado
para acceder al

GRADO EN FÍSICA

Autor: Alejandro Villanueva Noriega

Director: Javier Ruiz Fuertes

Septiembre - 2020

*A mi familia, por haberme dado la oportunidad
de formarme académicamente en esta
Universidad, y sobretodo por haberme
educado en lo personal.*

*A mis amigos, por ser un claro apoyo
incondicional y desconexión en todo momento.*

*A mi director de trabajo, Javier,
por haberme guiado en la elaboración
de este trabajo de una forma
empática y cercana.*

Resumen

En el presente trabajo, se presentan resultados de difracción de rayos X con monocristal en molibdato de magnesio MgMoO_4 a diferentes presiones y temperatura ambiente, utilizando radiación sincrotrón. El intervalo estudiado va desde la presión atmosférica hasta 7.0 GPa. Por consiguiente, se ha podido resolver la transición de fase inducida de la estructura monoclinica $\beta\text{-MgMoO}_4$ a ~ 1.4 GPa. Además, se ha determinado que dicha transición es una transición de primer orden, isosimétrica ($C2/m \rightarrow C2/m$) e irreversible, con un colapso de volumen del orden del 6 %, conduciendo así a un alineamiento en los enlaces atómicos en la dirección c .

Abstract

In the present work, X-ray diffraction results with single crystal in magnesium molybdate MgMoO_4 are presented at different pressures and room temperature, using synchrotron radiation. The range studied goes from atmospheric pressure to 7.0 GPa. Consequently, it has been possible to solve the induced phase transition of the monoclinic structure $\beta\text{-MgMoO}_4$ at ~ 1.4 GPa. Furthermore, it has been determined that this transition is a first order transition, isosymmetric ($C2/m \rightarrow C2/m$) and irreversible, with a volume collapse of the order of 6 %, leading thus to an alignment in the atomic bonds in the c direction .

Key Words: Single crystal, High pressure, Molybdate, Phase transition, Equation of state, Structural evolution

Índice general

1	Introducción	1
1.1	Importancia del Molibdato de Magnesio MgMoO_4	1
1.2	Enfoque del problema	2
2	Marco teórico	3
2.1	Difracción de Rayos X	3
2.2	Transiciones de fase	7
2.3	Ecuaciones de estado	8
3	Detalles experimentales	10
3.1	Celdas de alta presión hidrostática	10
3.2	Determinación de la presión	12
3.3	Limitaciones de un experimento de difracción de rayos X con monocristal en una DAC	14
3.4	Fuente de Rayos X: Sincrotrón ESRF	15
3.5	Condiciones de nuestro experimento	17
4	Ejemplos de uso de difracción de monocristal en presión	19
4.1	Supervivencia a una transición de 1 ^{er} orden: LaPO_4	19
4.2	Transición de 1 ^{er} orden sin supervivencia: ErVO_4	21
4.3	Transición de 2 ^o orden: $\text{CaMnTi}_2\text{O}_6$	22
5	Resultados y discusión	25
5.1	Indexación y determinación del grupo espacial	25
5.2	Ecuación de estado y transición de fase	30
5.3	Resolución estructural de la fase de alta presión del MgMoO_4	33
5.4	Reanálisis de los datos de espectroscopía Raman de Coelho <i>et al</i> [1] de la fase de alta presión del MgMoO_4	37
6	Conclusiones	40
A	Anexo 1	41
B	Anexo 2	42
	Bibliografía	45

Capítulo 1

Introducción

1.1 Importancia del Molibdato de Magnesio MgMoO_4

Los cristales Molibdatos pertenecen a una familia de compuestos con propiedades físicas y químicas muy interesantes [2], teniendo así una gran variedad de aplicaciones tecnológicas, como en baterías de hidrógeno, equipos de detección de radiación ionizante o detectores en experimentos de física de partículas [3, 4], dispositivos optoelectrónicos, láseres sintonizables, entre otros. Estos cristales al ser sometidos a altas condiciones de temperatura o presión, presentan amplias inestabilidades en su red, que dependiendo de su estructura original y de los iones presentes en el compuesto, pueden dar lugar a una gran variedad de tipos de estructuras. [2]

Además, algunos Molibdatos en ciertos rangos de temperatura presentan coeficientes de expansión de temperatura negativos. Existen una gran serie de aplicaciones importantes para sustancias con un coeficiente negativo de expansión térmica. Tal vez el más obvio es en materiales compuestos donde el coeficiente de expansión general de un sólido se puede adaptar con precisión a un valor específico positivo, negativo o incluso cero. Los compuestos de expansión cero se pueden emplear, por ejemplo, en espejos ópticos de alta precisión, donde las capas metálicas delgadas están recubiertas sobre un sustrato; el uso de un sustrato de expansión cero conduce a un espejo cuyas propiedades ópticas no se degradan a medida que la temperatura es variada. También es probable que los compuestos de expansión controlada encuentren aplicaciones en sistemas de fibra óptica o en materiales de envasado para redes de índices de refracción, donde se pueden utilizar materiales de expansión térmica negativos para compensar los cambios en el índice de refracción. [5]

En nuestro caso, el Molibdato de magnesio MgMoO_4 es un cristal que recibe especial atención en cuanto a su aplicación como láser sintonizable. Además, este cristal al ser dopado con iones de Yb^{3+} , puede llegar a utilizarse como detector de partículas criogénicas, en búsqueda de eventos raros, como la interacción con partículas de materia oscura, decaimientos β dobles de neutrinos o decaimientos radiactivos de larga vida de núcleos. [1]

Este cristal tiene dos fases conocidas, α y β . La fase α cristaliza en una estructura triclinica tipo cuproscheelita (grupo espacial $P\bar{1}$). [6] A condiciones atmosféricas, el Molibdato de Magnesio en fase β tiene una simetría monoclinica de grupo espacial $C2/m$ con parámetros de malla $a = 10.273 \text{ \AA}$, $b = 9.288 \text{ \AA}$ y $c = 7.025 \text{ \AA}$, con ángulo $\beta = 106.96^\circ$ y $Z = 8$. En dicha estructura, mostrada en la Figura 1.1, los iones de Mo están rodeados por cuatro iones de oxígeno con una coordinación casi tetraédrica, teniendo así diferentes distancias Mo-O. Los iones Mg^{2+} ocupan los sitios con coordinación octaédrica. [7]

Experimentos de espectroscopía Raman y difracción de rayos X [1, 7] muestran que la fase β monoclinica del MgMoO_4 es estable desde los 293 K a los 640 K. No obstante, a temperaturas superiores a los 640 K, el cristal experimenta dos transiciones de fase. A 640 K se da una reordenación (inclinación y/o rotaciones) de las unidades tetraédricas MoO_4 ; y a 770 K exhibe una transición de fase de primer orden, pasando de tener una simetría monoclinica a hexagonal. Por otro lado en experimentos de espectroscopía Raman bajo presión también se observa que el MgMoO_4 sufre una transición de fase irreversible sobre los 1.4 GPa a una estructura cristalina desconocida.

En el presente trabajo, se intentará resolver esa estructura desconocida del Molibdato de Magnesio MgMoO_4 por encima de los 1.4 GPa y se hará mediante difracción de rayos X con monocristal a altas presiones y a temperatura ambiente.

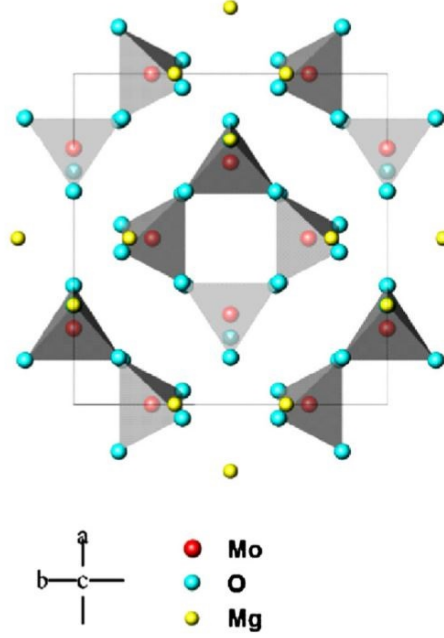


Figura 1.1: Celda unidad del Molibdato de Magnesio en la estructura monoclinica a condiciones atmosféricas. La celda está proyectada sobre el eje c . [7]

1.2 Enfoque del problema

En 2013, Coelho *et al* [1], presentaron resultados de espectroscopía Raman a diferentes presiones de la fase β -MgMoO₄.

En la fase resuelta de baja presión β -MgMoO₄, existen dos coordinaciones tetraédricas diferentes para el Molibdeno con los oxígenos. Esta construcción de acuerdo con teoría de grupos, tiene un total de 36 modos activos Raman ($19 A_g + 17 B_g$). De acuerdo con el análisis de Coelho *et al* [1], cada uno de estos dos poliedros de coordinación 4 aportan 4 modos stretching. De tal forma que estudiando el comportamiento de estos 8 modos de vibración, se podría analizar la transición de fase con la presión del β -MgMoO₄.

Una vez observada la transición de fase, se dan cuenta que estos modos stretching característicos de las dos coordinaciones tetraédricas del Molibdeno, son los 8 modos energéticamente mas altos. En suma, al suceder la transición de fase, observan cómo de estos 8 modos stretching, 2 disminuyen considerablemente su energía. De tal forma, que ellos afirman que, puesto que las frecuencias de los modos han disminuido quedando solo 6 modos stretching de alta energía, lo que ha tenido que suceder ha sido la reducción a un solo sitio para el Mo junto con un aumento de su coordinación. Se basan en que al haber disminuido la frecuencia medida, la distancia de los enlaces ha debido de incrementarse, aumentando así la coordinación.

Asimismo, puesto que el espectro Raman no varía mucho, sugieren que la estructura no ha debido de cambiar mucho, proponiendo para la estructura de alta presión dos grupos espaciales, ambos monoclinicos. Una estructura tipo α -NiMoO₄ ($C2/m$) y otra tipo Wolframita ($P2/c$). En estas estructuras sugeridas hay un cambio de coordinación, aumentando el número de enlaces Mo-O. La coordinación para el Mo en ambas estructuras es $4 + 2$ y 6 , respectivamente. No obstante, en la tipo α -NiMoO₄ existen dos posiciones para el Mo, mientras que en la tipo Wolframita solo existe una única posición para este. Ellos concluyen finalmente que la correcta es la tipo Wolframita en base a que como en dicha estructura solo existen 6 enlaces para la única posición de Molibdeno, habrán 6 modos stretching, uno por cada enlace, discriminando los 2 que disminuían su energía.

La debilidad de estas conclusiones son la motivación principal de nuestro estudio, queriendo resolver la transición de fase del β -MgMoO₄ con difracción de monocristal.

Capítulo 2

Marco teórico

2.1 Difracción de Rayos X

La difracción de rayos X es un importante método de estudio sobre las distintas estructuras que conforman la materia, cuyo origen está en las difusiones por los electrones, cuyas densidades cuentan con la misma periodicidad que la red.

Los rayos X tienen una longitud de onda del mismo orden que las distancias interatómicas de los componentes de las redes cristalinas (Angstrom), de forma que cuando estos rayos interaccionan con estructuras cristalinas se puede producir el fenómeno de difracción. [8]

Cuando un haz de Rayos X incide sobre un compuesto cristalino, provoca que los electrones del mismo vibren a la misma frecuencia, convirtiéndose en emisores secundarios de nuevos frentes de onda de rayos X. Dichos electrones dispersan los rayos X coherentemente, es decir, en la misma longitud de onda de la radiación incidente, y en todas las direcciones. Ahora bien, existirán direcciones en las que las ondas estén en fase, produciendo máximos de intensidad (interferencias constructivas).

Estas direcciones están definidas por la ley de Bragg ($n\lambda = 2d \sin \theta$), en la cual se pensó que el proceso de difracción podría modelizarse mas sencillamente, como se muestra en la Figura 2.1, con la hipótesis de que los rayos X se reflejan de forma elástica en cada familia de planos de red del cristal.

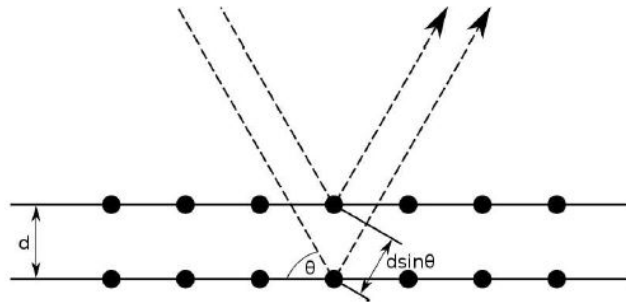


Figura 2.1: Explicación de la difracción de rayos X en términos de reflexiones en planos atómicos. [9]

La Ley de Bragg establece la condición esencial que debe cumplirse para que ocurra dicha difracción; dónde n orden de difracción, λ la longitud de onda de la radiación, d la distancia interplanar y θ el ángulo de haz difractado.

Ahora bien, en la Figura 2.2, se muestran los vectores de onda incidente y saliente \mathbf{k} y \mathbf{k}' , respectivamente; así como el vector de la red recíproca \mathbf{G} que es perpendicular a una determinada familia de planos de red.

Dicho vector de la red recíproca se relaciona con el espaciado interplanar de la forma $d = 2\pi/|\mathbf{G}|$.

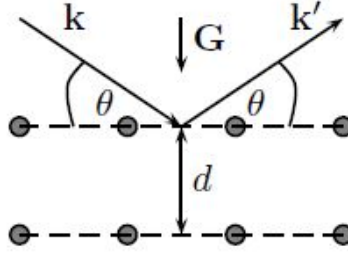


Figura 2.2: Explicación de la difracción de rayos X en términos de la condición de Laue. [9]

Por simetría, $\hat{\mathbf{k}} \cdot \hat{\mathbf{G}} = -\hat{\mathbf{k}}' \cdot \hat{\mathbf{G}} = \sin \theta$, donde los acentos $\hat{}$ indican que son vectores unitarios. Suponiendo que la condición de Laue de la conservación del momento del cristal, $\mathbf{k} - \mathbf{k}' = \mathbf{G}$ con $|\mathbf{k}| = |\mathbf{k}'| = 2\pi/\lambda$, se puede reescribir la ecuación de Laue como:

$$\frac{2\pi}{\lambda}(\hat{\mathbf{k}} - \hat{\mathbf{k}}') = \mathbf{G} \quad (2.1)$$

Al multiplicar en dicha expresión por $\hat{\mathbf{G}}$ se tiene:

$$\begin{aligned} \hat{\mathbf{G}} \cdot \frac{2\pi}{\lambda}(\hat{\mathbf{k}} - \hat{\mathbf{k}}') &= \hat{\mathbf{G}} \cdot \mathbf{G} \\ \frac{2\pi}{\lambda}(\sin \theta - \sin \theta') &= |\mathbf{G}| \\ \frac{2\pi}{|\mathbf{G}|}(\sin \theta - \sin \theta') &= \lambda \\ 2d \sin \theta &= \lambda \end{aligned}$$

Por tanto, podemos concluir que la condición de Laue y la ley de Bragg son equivalentes. [9]

En suma, la esfera de Ewald es una construcción que permite determinar las direcciones en las que se cumple la condición de difracción conociendo la red recíproca de un cristal y las características de la radiación incidente.

Sea \mathbf{k} el vector de ondas de la radiación incidente, la esfera de Ewald es una esfera de radio $|\mathbf{k}|$ que se dibuja sobre la red recíproca. El origen de la red recíproca, que tomamos en un punto arbitrario, se encuentra situado en la superficie de la esfera. La condición de difracción de Laue establece que la diferencia entre el vector de ondas del rayo difractado, \mathbf{k}' , y el incidente \mathbf{k} , deben coincidir con un vector de la red recíproca, \mathbf{G} [10].

La construcción de Ewald garantiza que se cumple la condición de difracción para aquellos puntos de la red recíproca que se encuentran en su superficie. La dirección de difracción viene dada por el vector \mathbf{k}' , vector que tiene su origen en el centro de la esfera y termina en un punto de red contenido en la superficie de la esfera, tal y como se muestra en la Figura 2.3. Para longitudes de onda largas, la parte explorada de la red recíproca será menor que para longitudes de onda más cortas, no obstante, los haces difractados quedarán más separados entre sí para longitudes de onda más largas.

Por otra parte, existen dos técnicas fundamentales de difracción de rayos X en función del tipo de muestra. La difracción de rayos X por monocristal y en polvo.

La difracción en polvo, como su nombre indica, se trata de muestras policristalinas, es decir, la muestra está constituida por diminutos cristales de tamaños del orden de las micras y en una orientación totalmente aleatoria. Al incidir con una fuente monocromática de rayos X, el rayo incidente se encontrará con todos

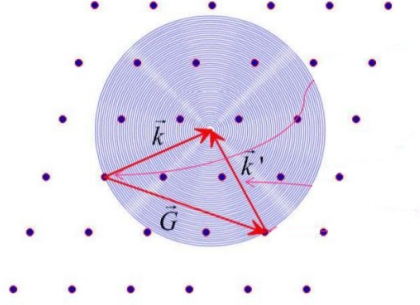


Figura 2.3: Modelo geométrico de la esfera de Ewald. [11]

los posibles planos cristalográficos del cristal en condición de Bragg; y además, para cualquier conjunto de planos con espaciado d_{hkl} , hay muchos cristales orientados con el plano hkl formando el ángulo θ con el haz. Por tanto, para cada espaciado interplanar, los rayos difractados formarán anillos en un ángulo de 2θ , que son la intersección del plano imagen del detector con el cono de los rayos X difractados para cada distancia interplanar d_{hkl} . [12].

La técnica de difracción de rayos X en polvo puede ser utilizada para estudiar estructuras cristalinas y distancias interplanares a altas presiones. Este método de difracción es a veces la única opción cuando el material a estudiar no forma monocristales de un tamaño suficiente para producir difracción detectable y se ha convertido en una de las técnicas de difracción de rayos X más comunes de caracterización básica de todo tipo de material con estructura cristalina.

Sin embargo, en difracción de monocristal, el rayo incidente no se encuentra todas las orientaciones posibles de los planos, de tal forma que se generan intensidades discretas. Comparando dichas reflexiones medidas con otras posibles reflexiones equivalentemente simétricas, se puede conocer la simetría del grupo espacial. Esto a menudo se conoce como comprobación de Laue sobre la simetría del cristal. La mayoría de los programas de software de monocristal realizan este tipo de verificación automáticamente y, por lo tanto, deducen la clase de Laue correcta para el cristal.

Asimismo, existe otra gran diferencia entre el análisis de los datos de difracción en polvo o monocristal con respecto a la determinación de la simetría de grupo espacial. En el caso de monocristal, se puede calcular la cantidad $\langle |E^2 - 1| \rangle$, obteniendo el factor de estructura normalizado a partir de las intensidades. Dicha cantidad tiene un valor esperado de 0.968 en el caso de ser una estructura cristalina centro-simétrica, o por el contrario, de 0.736. Cabe destacar que dichos valores son indicativos, ya que en la práctica los valores experimentales se desvían del valor estadístico esperado. Por otro lado, en el caso de la difracción en polvo, no se puede utilizar este procedimiento debido al problema de la superposición de intensidades. [13]

Se muestran en la Figura 2.4 los diferentes patrones de difracción en el caso de monocristal y polvo.

En un difractograma, las posiciones de los puntos de intensidad o anillos, dados por la ley de Bragg, nos son de uso para obtener los parámetros de malla o el sistema cristalino. Por otro lado, la posición de los átomos dentro de la celda unidad viene dada por el valor de la intensidad que se define como:

$$I_{hkl} = K \cdot p_{hkl} \cdot L_{\theta} \cdot P_{\theta} \cdot A_{\theta} \cdot T_{hkl} \cdot E_{hkl} \cdot |F_{hkl}|^2 \quad (2.2)$$

- Factor de escala K : tiene en cuenta todos los parámetros que afectan a la intensidad y que no dependen del ángulo o de la familia de planos.
- Factor de multiplicidad p_{hkl} : tiene en cuenta las familias de planos que son equivalentes simétricamente en la red recíproca.
- Factor de Lorentz L_{θ} : es un factor trigonométrico debido a la geometría del dispositivo experimental, influyendo en la intensidad del rayo difractado.
- Factor de polarización P_{θ} : es un factor que corrige la intensidad del haz al polarizarse parcialmente reflejándose en un plano.
- Factor de absorción A_{θ} : considera la atenuación de la radiación al penetrar en la muestra.

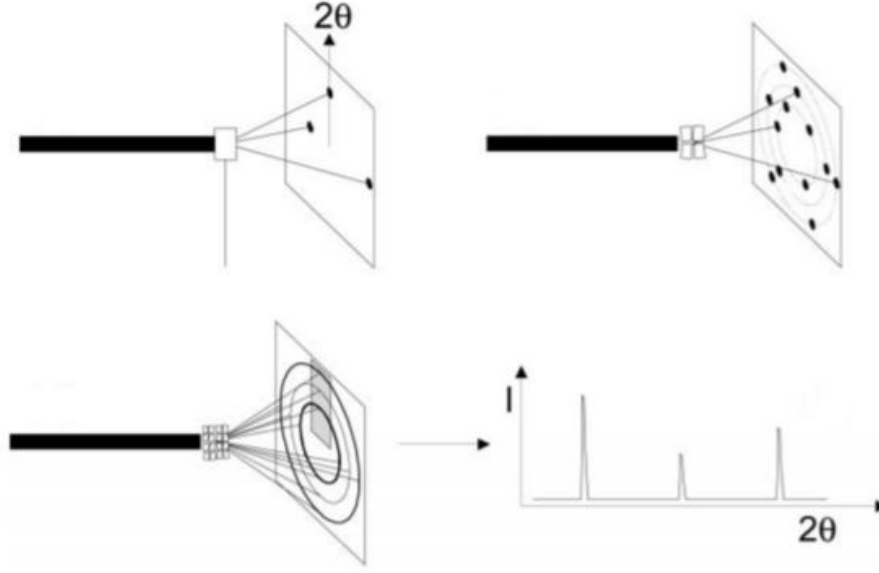


Figura 2.4: Patrones de difracción para monocristal (arriba izquierda), varios monocristales (arriba derecha), polvo (abajo izquierda) y la integración de los anillos de difracción (abajo derecha). [14]

- Orientaciones preferenciales T_{hkl} : considera las orientaciones de los cristales, ya que no son completamente aleatorias debido a la forma de los cristales en polvo.
- Factor de extinción E_{hkl} : corrige la disminución de intensidad, debido a interferencias destructivas, de las reflexiones más intensas.
- Factor de estructura F_{hkl} : es una función que depende directamente de las posiciones y tipos de átomos, así como del movimiento térmico de los mismos.

$$F_{hkl} = \sum_j f_j N_j t_j \exp[2\pi i(hx_j + ky_j + lz_j)] \quad (2.3)$$

el sumatorio en j recoge todos los átomos de una celda unidad siendo f_j el factor de forma atómico, N_j la multiplicidad de la ocupación de los átomos, t_j factor que considera las vibraciones atómicas por temperatura, hkl los índices de Miller del plano difracto y $x_j y_j z_j$ las posiciones de los átomos en la celda. [15]

Ahora bien, cuando los rayos X son dispersados por los electrones de los átomos, es importante considerar la función densidad electrónica $\rho(r)$, que dada la geometría de los cristales, implica una geometría de la misma, pudiéndose expresar por medio de una serie de Fourier, y relacionándose a su vez con el factor de estructura: [16]

$$\rho(r) = \sum_j F_{hkl} \exp[-2\pi i(hx_j + ky_j + lz_j)] \quad (2.4)$$

Por tanto, considerando que la intensidad I_{hkl} es proporcional al cuadrado del factor de estructura, un experimento de difracción de rayos X se puede considerar formalmente como la transformada de Fourier de la densidad electrónica dentro de una celda unidad en el espacio recíproco.

En un medio cristalino se obtiene entonces un conjunto de máximos de intensidad discretos, cada uno de ellos proporcionales al cuadrado del factor de estructura y localizados por los tres índices de Miller. Las posiciones de los átomos en la celda unidad podrían ser determinadas, en principio, a partir de las intensidades difractadas medidas experimentalmente. Dado que el factor de estructura de cada reflexión es una cantidad compleja, no se puede resolver el problema de las posiciones de los átomos. Para localizar los mismos, se

necesitan tanto los valores absolutos de las amplitudes de los factores de estructura como sus fases. A partir de los datos experimentales, se pueden obtener las amplitudes, en cambio, las fases son desconocidas debido a que las intensidades difractadas dependen de los módulos de los factores de estructura. Este hecho se conoce como el problema de las fases. [16]

Nuestro experimento se llevó a cabo mediante radiación sincrotrón. Estas fuentes son de alto rendimiento en experimentos de difracción de rayos X a presión con muestras de pequeño volumen ya que son fuentes de alta intensidad, tienen una colimación angular estrecha y un alto grado de polarización. Los detalles del funcionamiento de un sincrotrón así como de nuestro experimento se explicarán en detalle en el siguiente capítulo.

2.2 Transiciones de fase

La estructura de un sólido se modifica cuando se varía el volumen por efecto de la presión y temperatura. Las fases son estados de la materia caracterizados con propiedades físicas macroscópicas diferentes. El conjunto de fases de un determinado material y sus puntos de estabilidad conforman el diagrama de fases del material. Las propiedades del estado microscópico cambian en el límite de fase.

Una transición de fase estructural puede conllevar a modificaciones en el número de coordinación, distancias y ángulos de enlace. [17]

Las transiciones de fase en el diagrama de fases $P - T$ vienen descritas por la función $G(T, P, N)$ que es en sí misma una función de la presión P y de la temperatura T . Dicha función cambia de forma continua en el límite de fase cuando la transición es de primer orden. No obstante, el volumen V y la entropía S definidos como derivadas de la función Entalpía de Gibbs son discontinuas. [18]

$$S = - \left(\frac{\partial G}{\partial T} \right)_P, \quad V = \left(\frac{\partial G}{\partial P} \right)_T, \quad dG = -SdT + VdP + \mu dN$$

En las transiciones de fase de primer orden, existe un salto en la entropía S o en el volumen V en el punto de transición.

Las transiciones de fase de segundo orden son continuas en la primera derivada, pero tienen discontinuidad en una segunda derivada de la energía libre; es decir, no presentan un salto en la entropía o volumen en el punto de transición, pero hay una discontinuidad en las segundas derivadas: [19]

$$\begin{aligned} C_P &= T \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_P = -T \left(\frac{\partial^2 G}{\partial T^2} \right)_P \\ \kappa_T &= -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial P} \right)_T = -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial^2 G}{\partial P^2} \right)_T \\ \alpha &= \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right) = \frac{1}{V} \left(\frac{\partial^2 G}{\partial P \partial T} \right) \end{aligned}$$

siendo C_P la capacidad calorífica a presión constante, κ_T el coeficiente de compresibilidad isotérmico y α el coeficiente de expansión térmico.

La clasificación de Ehrenfest especifica de una manera mas global el orden de la transición de fase. Para ello, se consideran dos fases α y β que coexisten en equilibrio.

Se define el orden de la transición de fase como el orden de la menor derivada de la entalpía de Gibbs G que presenta una discontinuidad al cruzar la curva de coexistencia. [20]

Explícitamente, una transición de fase entre las fases α y β es de orden n si:

$$\left(\frac{\partial^m G_\alpha}{\partial T^m} \right)_P = \left(\frac{\partial^m G_\beta}{\partial T^m} \right)_P, \quad \left(\frac{\partial^m G_\alpha}{\partial P^m} \right)_T = \left(\frac{\partial^m G_\beta}{\partial P^m} \right)_T$$

para $m = 1, 2, \dots, n - 1$ y si

$$\left(\frac{\partial^n G_\alpha}{\partial T^n}\right)_P \neq \left(\frac{\partial^n G_\beta}{\partial T^n}\right)_P, \quad \left(\frac{\partial^n G_\alpha}{\partial P^n}\right)_T \neq \left(\frac{\partial^n G_\beta}{\partial P^n}\right)_T$$

2.3 Ecuaciones de estado

Desde un punto de vista termodinámico, la ecuación de estado EOS de un sistema es una relación entre variables de estado diferentes de ese sistema. La EOS más simple es la que describe el gas ideal $pV = nRT$ donde R es la constante del gas y n el número de moles. En el caso de los sólidos, la EOS se limita a determinar las dependencias entre V , P y en algunas situaciones T . En nuestro caso, hemos considerado T como constante a lo largo del experimento, siendo su valor la temperatura ambiente, de tal forma que nos centraremos en un tratamiento isotérmico. [21]

Como primera aproximación, para una temperatura constante y para variaciones pequeñas de P y V , se define el módulo de compresión como:

$$B = -V \left(\frac{\partial P}{\partial V} \right)_T \quad (2.5)$$

Para muy bajas presiones donde $P \ll B_0$, la relación entre la deformación y la presión se puede considerar lineal, de tal forma que el módulo de compresión es una constante; y por tanto, resolviendo la ecuación anterior, se obtiene la relación de $V = V(P)$:

$$V = V_0 \exp(-P/B_0) \quad (2.6)$$

Dicha expresión se ha obtenido considerando que estamos ante presiones bajas y no se consideran variaciones del módulo de compresión B con la presión.

Sin embargo, cuánto más es comprimido un sólido, más difícil resulta comprimirlo. De tal forma que, si consideramos una relación lineal entre el módulo de compresión y la presión, se puede reescribir el módulo de compresión como serie de Taylor de la presión:

$$B = B_0 + P \left(\frac{\partial B}{\partial P} \right)_0 + P^2 \left(\frac{\partial^2 B}{\partial P^2} \right)_0 + \dots = B_0 + B'_0 P + B''_0 P^2 + \dots \approx B_0 + B'_0 P \quad (2.7)$$

Ahora bien, considerando solo el primer orden de la serie de potencias en P y suponiendo que B'_0 es constante con la presión, sustituyendo dicha expresión truncada en la ecuación 2.5, e integrando, se obtiene lo que se conoce como la ecuación siguiente que proporciona resultados de compresión de sólidos relativamente óptimos para presiones por debajo del 10 % de B_0 :

$$V = V_0 \left(1 + P \frac{B'_0}{B_0} \right)^{-(1/B'_0)} \quad (2.8)$$

En el caso de altas presiones, las formulaciones para las ecuaciones de estado más comunes son la de Birch-Murnaghan y la de Vinet. Ahora bien, nosotros nos centraremos en la EOS de Birch-Murnaghan.

En las EOS isotérmicas, la presión P , es expresada como una función del volumen V . En termodinámica, la presión se define como la derivada de la energía libre de Helmholtz F con respecto al volumen:

$$P = - \left(\frac{\partial F}{\partial V} \right)_T \quad (2.9)$$

Según la teoría finita de Strain, la energía libre de Helmholtz F debería incrementar con la compresión y puede ser expresada en serie de potencias de un parámetro dado por $f = \frac{1}{2} \left[\left(\frac{V_0}{V} \right)^{2/3} - 1 \right]$ llamado Strain finito:

$$F = a_0 + a_1 f + a_2 f^2 + a_3 f^3 + \dots \quad (2.10)$$

Esta expresión puede ser truncada para cualquier potencia de f . Truncándola al segundo orden y considerando la ecuación 2.9, se obtiene la EOS de Birch-Murnaghan de segundo orden:

$$P = \frac{3}{2}B_0 \left[\left(\frac{V_0}{V} \right)^{7/3} - \left(\frac{V_0}{V} \right)^{5/3} \right] \quad (2.11)$$

En el caso de truncar al tercer orden la ecuación 2.10, se obtiene la EOS de Birch-Murnaghan de tercer orden:

$$P = \frac{3}{2}B_0 \left[\left(\frac{V_0}{V} \right)^{7/3} - \left(\frac{V_0}{V} \right)^{5/3} \right] \left[1 + \frac{3}{4}(B'_0 - 4) \left\{ \left(\frac{V_0}{V} \right)^{2/3} - 1 \right\} \right] \quad (2.12)$$

La EOS de tercer orden es idéntica a la de segundo orden cuando $B'_0 = 4$. En el caso de truncar al cuarto orden, se obtiene la EOS de Birch-Murnaghan de cuarto orden:

$$P = \frac{3}{2}B_0 \left[\left(\frac{V_0}{V} \right)^{7/3} - \left(\frac{V_0}{V} \right)^{5/3} \right] \left[1 + \frac{3}{4}(B'_0 - 4) \left\{ \left(\frac{V_0}{V} \right)^{2/3} - 1 \right\} + \frac{1}{24} \left(9B_0'^2 - 63B'_0 + 9B_0B''_0 + 143 \right) \left\{ \left(\frac{V_0}{V} \right)^{2/3} - 1 \right\}^2 \right] \quad (2.13)$$

En suma, la EOS de cuarto orden pasa a ser idéntica a la de tercer orden cuando :

$$B''_0 = -\frac{1}{9B_0} \left(9B_0'^2 - 63B'_0 + 143 \right) \quad (2.14)$$

La precisión con la que ahora se pueden medir los volúmenes y las presiones significa que es muy difícil obtener una evaluación visual útil de la calidad de un ajuste de la ecuación de estado a partir de una gráfica de volumen en función de la presión. Los gráficos P-V tampoco proporcionan una indicación visual de qué términos de orden superior, como B'_0 o B''_0 , podrían ser significativos en la EOS. [22]

En términos de elegir cual es el orden idóneo para la EOS Birch-Murnaghan isotérmica, se pinta la gráfica $F - f$, basada en los strains finitos f y la presión normalizada definida como

$$F = \frac{P}{3f(1+2f)^{5/2}} \quad (2.15)$$

En dicha gráfica $F - f$, si los datos siguen una forma lineal con pendiente nula, entonces $K' = 4$, y los datos se pueden asociar a una ecuación de estado Birch-Murnaghan truncada al segundo orden. Si los datos se encuentran distribuidos linealmente, pero con pendiente no nula, los datos se pueden asociar a una ecuación de estado Birch-Murnaghan truncada al tercer orden. En algunos casos raros se encuentra que el valor de B''_0 difiere significativamente del valor implícito por el truncamiento de tercer orden, y los datos caen en una curva parabólica en la gráfica $F - f$, necesitando el uso del truncamiento de cuarto orden.

Capítulo 3

Detalles experimentales

3.1 Celdas de alta presión hidrostática

La aplicación de altas presiones permite una modificación continua de las distancias interatómicas y por tanto de la estructura de un cristal. Además, la alta presión puede producir transiciones de fase estructurales cuando, en las condiciones de alta presión de estudio, otras estructuras con la misma composición química y más densas tienen mayor estabilidad energética. [23]

En primer lugar, hay que considerar que la máxima presión que se puede alcanzar en un determinado experimento de alta presión va a depender del tamaño y del tipo del dispositivo para alcanzar la presión y por tanto influirá directamente en el tamaño de la muestra a analizar. La energía para alcanzar una determinada presión escala directamente con el volumen considerado. [24] Es decir, para conseguir grandes presiones se requieren cantidades de muestra diminutas. En la Figura 3.1 se representa el rango de presiones y temperaturas accesibles con las distintas técnicas experimentales existentes.

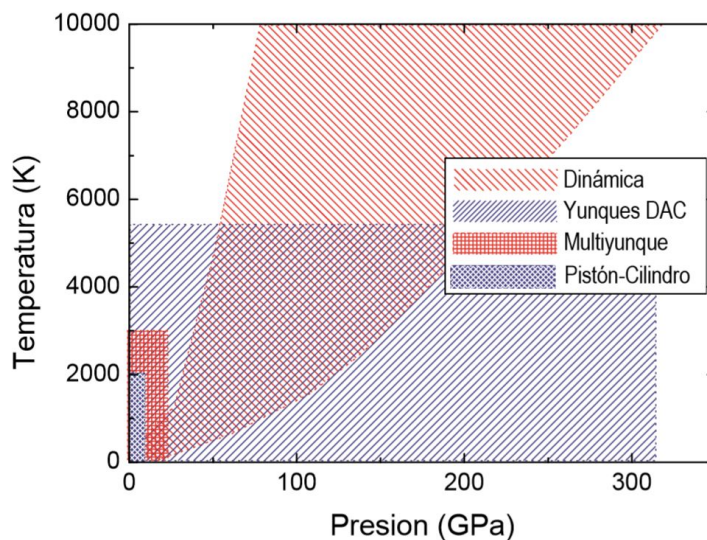


Figura 3.1: Áreas de presión y temperatura accesibles con las distintas técnicas de alta presión y alta temperatura. [24]

Existen dos grandes grupos de dispositivos para producir presiones estáticas: las celdas de gran volumen (Large-volume Anvil Cells, LACs) y las celdas de yunque de diamante (Diamond Anvil Cells, DACs). El

primer grupo trabaja con un volumen considerable de muestra y en rangos de presiones moderados. Es el caso de las celdas pistón-cilindro, París-Edimburgo y multiyunque, pudiendo comprimir varios mm^3 de muestra. En cuanto al segundo grupo, las DACs pueden contener un volumen de muestra menor.

La elección del dispositivo para generar la presión dependerá del experimento y rango de presión del estudio. Así, para realizar experimentos *in situ* de difracción de rayos X y medidas de propiedades ópticas como absorción óptica y espectroscopía Raman el acceso óptico a las muestra comprimida es un requerimiento por lo que el uso de DACs es necesario. El esquema más básico de una DAC se muestra en la Figura 3.2.

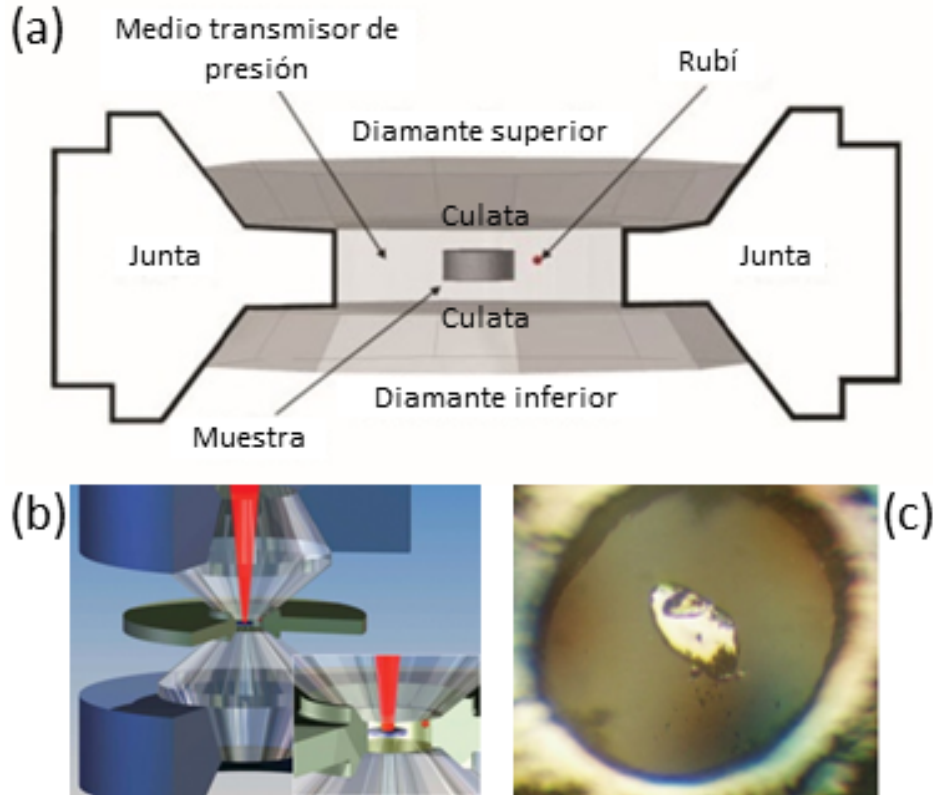


Figura 3.2: (a) [24] y (b) Esquema básico de una celda de yunque de diamante DAC mostrando la cavidad formada por el agujero en la junta metálica que separa ambos diamantes y las culatas de estos. (c) Imagen tomada a través de uno de los diamantes con un microscopio óptico del interior de dicha cavidad pudiendo observarse la muestra rodeada del medio transmisor de presión. [25]

El acceso óptico *in situ* en las DACs a la muestra bajo presión la proporciona el uso de yunques de diamante. El diamante es un material idóneo para la construcción de los yunques de celdas ya que no solo es el material mas duro sino que también es transparente para un amplio rango de energías, desde infrarrojo hasta ultravioleta, así como para los rayos X duros con energías mayores a 10 KeV.

Por consiguiente, en el caso de experimentos que necesiten un estudio *in situ* y no necesariamente volúmenes grandes de muestra, las celdas de presión mas adecuadas son las DACs. Estas celdas permiten reducir hasta en un 50 % el volumen en sólidos cristalinos y, por tanto, sus distancias interatómicas en un 20 %, conllevando a cambios en las propiedades ópticas y electrónicas. De ahí que se establezcan relaciones entre las propiedades estructurales y espectroscópicas en función del volumen dadas por las técnicas de alta presión.

Las DACs están formadas por dos diamantes tallados en forma de brillante con la punta cortada formando un yunque cada uno, idénticos y enfrentados. Las partes enfrentadas de ambos diamantes son las puntas cortadas y se les conoce como culatas. Entre ambos diamantes está la cavidad metálica a la que ejercen presión. Dicha cavidad metálica tiene un agujero en el centro dónde se sitúa la muestra junto con un medidor de presión del que hablaremos más tarde y un medio hidrostático encargado de asegurar la presión hidrostática en el interior de la cavidad (Figura 3.2.).

Existen diferentes diseños de las celdas de yunque de diamante DACs, dependiendo de la forma en la que se aplica la fuerza en los diamantes con el fin de incrementar la presión.

Para el experimento de difracción, se ha utilizado la celda ALMAX-Boehler DAC, cuyo esquema viene mostrado en la Figura 3.3. Esta celda es la más conveniente a la hora de realizar experimentos de difracción de rayos X, ya que tiene grandes ángulos de apertura de hasta $4\theta = 90^\circ$, permitiendo así, un mayor acceso al espacio recíproco durante el experimento.

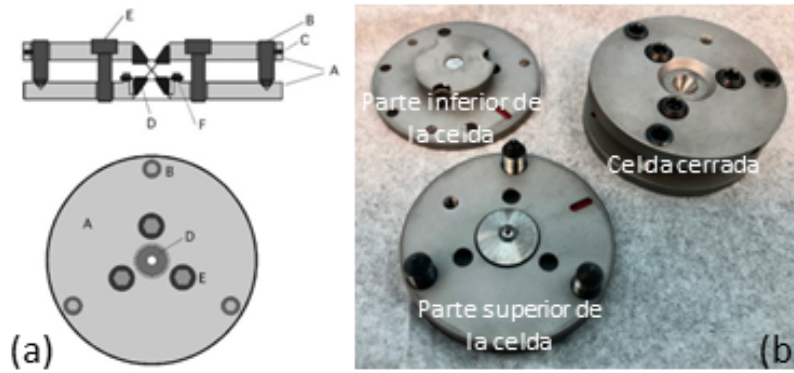


Figura 3.3: (a) Dibujo esquemático de una celda DAC tipo ALMAX-Boehler. (b) Foto de dos celdas de este tipo, una cerrada y la otra abierta mostrando ambos platos. La parte inferior de la celda tiene el diamante cubierto con la junta metálica. [26]

Esta consiste en dos placas de acero (A), cuya distancia de alineación y paralelismo es ajustado con tres tornillos de alineación (B) que se pueden fijar a su vez con tres tornillos de fijación (C). En suma, se tienen otros tres tornillos (E) que aplican presión entre los yunques de diamante. El diamante inferior (D) se centra con otros tres tornillos (F) y el diamante superior se monta en la placa superior. [26]

3.2 Determinación de la presión

Dada la condición *in situ* del experimento, uno de los puntos clave del experimento de alta presión es la determinación de dicha presión de forma precisa. Existen diferentes formas de medir dicha presión, como las escalas de calibración secundarias, que miden las EOS de sustancias simples como el óxido de magnesio o el oro mientras se realizan los experimentos de difracción. Asimismo, la más común es la luminiscencia del rubí.

El rubí, al ser excitado con un láser, presenta dos picos finos e intensos R1 y R2 (Figura 3.4). A presión ambiente, la longitud de onda del pico R1 es $\lambda_0 = 694.30$ nm. Al aplicar presión, ambos picos de luminiscencia se desplazan hacia energías más bajas, es decir, longitudes de ondas más grandes. Este método consiste en determinar la presión a partir del desplazamiento hacia mayores longitudes de onda de la banda R1 de la luminiscencia del rubí al aumentar la presión. Se muestra en la Figura 3.5, el desplazamiento de la longitud de onda del pico de luminiscencia R1 con la presión aplicada. [27]

Para la estimación de la presión, relativa a la ambiente, a partir del desplazamiento en longitud de onda $\Delta\lambda$ de R1, se utiliza la siguiente ecuación obtenida por Mao et. al [27] en 1986.

$$P = \frac{1904}{B} \left[\left(1 + \frac{\Delta\lambda}{\lambda_0} \right)^B - 1 \right] \quad (3.1)$$

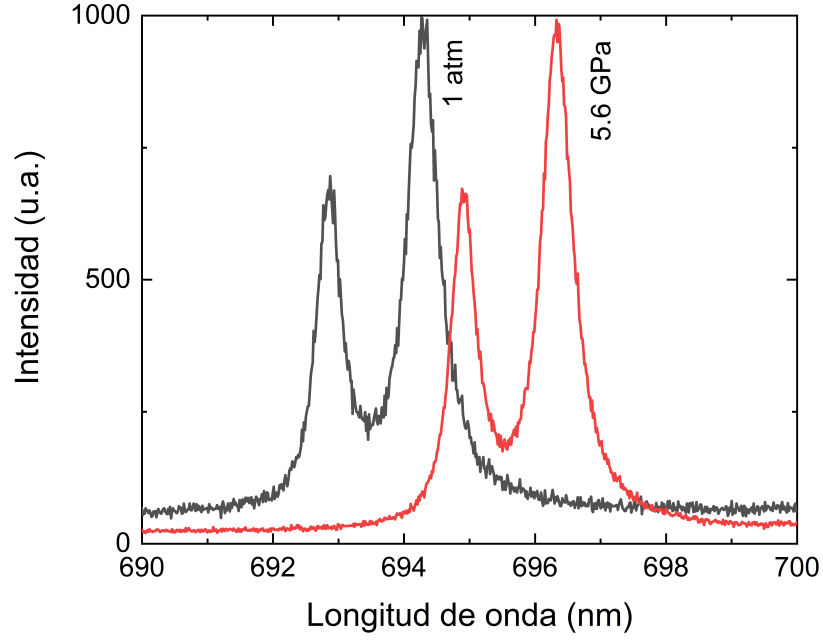


Figura 3.4: Espectro de luminiscencia del rubí a 2 presiones distintas. El pico más intenso se conoce como la línea R1.

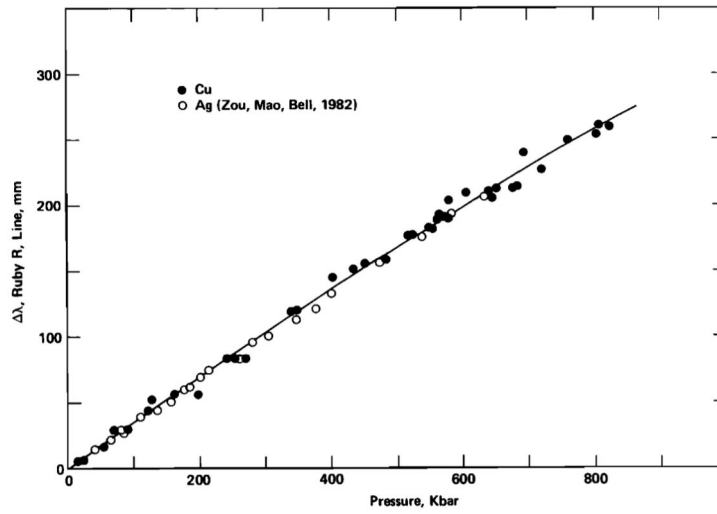


Figura 3.5: Curva de calibración del desplazamiento con la presión de la longitud de onda del pico de luminiscencia R1 del rubí. El color de los puntos se debe a que los datos son tomados en diferentes experimentos. [27]

dónde λ_0 es la posición de la línea a presión ambiente, $\Delta\lambda$ es el desplazamiento de dicha línea con respecto a λ_0 y B es una variable que varía en función de las condiciones de hidrostáticas. En nuestro caso, al considerar el medio totalmente hidrostático, $B = 7.665$.

Experimentalmente, es difícil medir con precisión la presión a la que está sometida la muestra incluso en condiciones hidrostáticas. Uno de los problemas experimentales es que la medida de la presión no se lleva a cabo exactamente en el punto donde el haz de rayos X incide sobre el monocristal, sino que se mide dónde está el rubí. En condiciones hidrostáticas esto no supone un gran problema, pero cuando el medio transmisor de presión comienza a volverse no hidrostático, la presión deja de ser perfectamente uniforme a lo largo de la celda. Por tanto, la incertidumbre en la presión, no suele venir dada por la resolución del monocromador del espectrómetro a la hora de medir el desplazamiento de R1, sino por lo comentado previamente.

En general, en condiciones hidrostáticas y con un enfoque conservador se suele considerar un error experimental de $\Delta P = 0.10$ GPa.

En nuestro caso utilizamos como medio transmisor una mezcla de Metanol-Etanol en proporciones 4:1. Esta mezcla se mantiene líquida hasta los 10 GPa por lo que nuestro experimento siempre mantuvo condiciones hidrostáticas.

3.3 Limitaciones de un experimento de difracción de rayos X con monocristal en una DAC

El primer problema de la difracción de monocristal bajo presión en una DAC es el acceso limitado al espacio recíproco. Para un monocristal, se puede tener acceso a todo el espacio recíproco rotando el monocristal en todas las direcciones, es decir, moviendo la esfera de Ewald para que cubra todos los puntos hkl . Sin embargo, cuando nuestro monocristal está situado dentro de la celda DAC, no se puede tener acceso a todo el espacio recíproco ya que la parte metálica de la celda sombrea los rayos X para rangos angulares importantes.

En la Figura 3.6 se esquematiza dicha limitación. Consideramos como Ψ_I y Ψ_D los ángulos formados entre el eje de la celda y los vectores de onda incidente y difractado, respectivamente. Para un ángulo de apertura de la celda 2α , el ángulo accesible 2θ es limitado a $2\theta \leq (\alpha + \Psi_I)$.

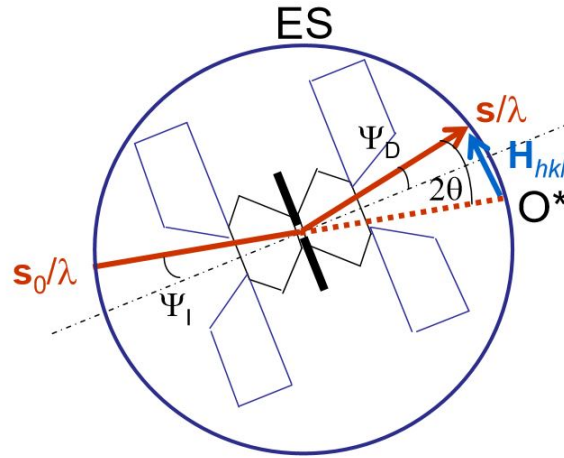


Figura 3.6: Esquema de la limitación al acceso a la red recíproca debido al ángulo de apertura de la DAC. [12]

Asimismo, el área máxima accesible del espacio recíproco de un monocristal dentro de una celda DAC tiene forma de toroide, como se muestra en la Figura 3.7. Es decir, que para el plano cristalográfico de nuestra

muestra que es perpendicular al eje de la celda, no se podrá obtener información, mientras que la información máxima viene dada por aquellos planos paralelos al eje de la DAC.[12]

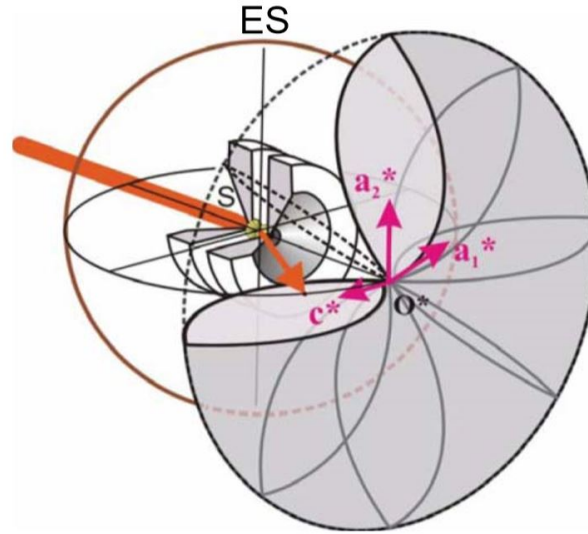


Figura 3.7: Área máxima accesible de forma toroidal del espacio recíproco de un monocristal dentro de una celda DAC. [12]

3.4 Fuente de Rayos X: Sincrotrón ESRF

Los equipos que se utilizan en los laboratorios de Cristalografía para producir los rayos X son relativamente sencillos. Con un generador de alta tensión, se suministra una diferencia de potencial entre un filamento incandescente (por el que se hace pasar una corriente de bajo voltaje) y un metal puro, estableciéndose entre ambos una corriente baja de electrones libres. Desde el filamento incandescente (cargado negativamente) saltan electrones hacia el ánodo (cargado positivamente) provocando, en los átomos de este último, una reorganización electrónica en sus niveles de energía, como se muestra en la Figura 3.8:

Las radiaciones características más importantes en Cristalografía de rayos X son las llamadas líneas K_{α} , donde los electrones caen a la capa más interior del átomo (mayor energía de ligadura); y las K_{β} .

En los difractómetros universitarios más típicos se utilizan el cobre Cu, la Plata Ag o el Molibdeno Mo como metales para conformar el ánodo. En nuestro caso, se descartan el Cobre y el Molibdeno puesto que bien los diamantes (para el Cu) o nuestra muestra (para el Mo) absorberían los rayos X. En suma, la plata tampoco nos vale como fuente, ya que no se puede utilizar debido al solapamiento de reflexiones. En el experimento se optó como fuente la radiación sincrotrón cuya longitud de onda es sintonizable y el haz es de menor tamaño y mucho más intenso.

Un sincrotrón es un tipo de acelerador de partículas cíclico. Aunque los sincrotrones se pueden utilizar para acelerar diferentes tipos de partículas, nos centraremos en los electrones. Cuando un electrón es acelerado, al cambiarle la dirección de su trayectoria, emite fotones.

Un sincrotrón está compuesto por un tubo de vacío en forma de anillo rodeado de imanes. Se requiere vacío para evitar que los electrones se dispersen y se ralenticen al interactuar con las moléculas de gas. Los electrones se inyectan en el anillo a alta velocidad, habiendo sido acelerados mediante campos eléctricos. En un sincrotrón simple tenemos dos tipos de imanes: focusing y bending magnets. Los focusing magnets, que son cuadrupolos, se encargan de concentrar a los electrones en un rayo muy pequeño, mientras que los bending magnets, que son dipolos, obligan a los electrones a viajar en una trayectoria curva. A medida que

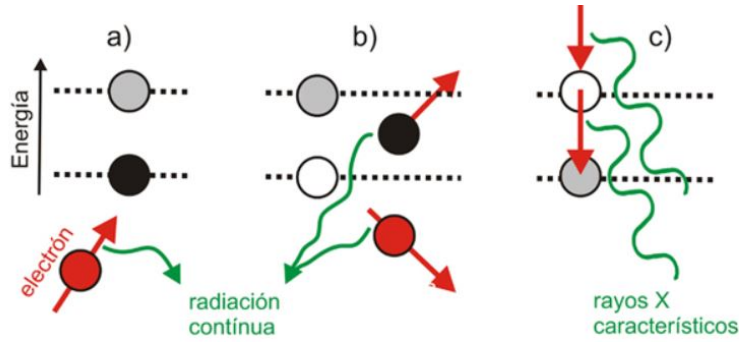


Figura 3.8: (a) Estado energético de los electrones en un átomo del ánodo antes de ser alcanzado por un electrón del filamento. (b) Estado energético de los mismos electrones después del impacto. El electrón incidente rebota, pero consigue expulsar a un electrón del ánodo, dejando un hueco energético. (c) Un electrón de un nivel energético superior cae y ocupa el hueco. Este salto energético, perfectamente definido, genera los llamados rayos X característicos del material anódico. [28]

los electrones son acelerados por el bending magnet, emiten fotones tangentes a la curva a lo largo de la cual viajan. Esta energía de los fotones emitidos es una función de la energía de los electrones y la fuerza del campo magnético. La intensidad de la radiación es una función del número de electrones que pasan por el campo magnético. [29]

Las instalaciones de luz de sincrotrón están diseñadas principalmente para que la intensidad máxima de la radiación sincrotrón se encuentre en la porción de rayos X del espectro electromagnético. También, existen algunos sincrotrones diseñados para maximizar la radiación infrarroja o ultravioleta. Los rayos X salen del tubo del haz sobre una región que puede tener muchos centímetros de dimensión. Este abanico de rayos X se corta en un "haz" o varios haces de rayos X bloqueando la parte del haz no deseada con blindaje de plomo. Al igual que con los electrones, los rayos X también interactúan con las moléculas de gas en el aire, por lo que para evitar una pérdida de intensidad de los rayos X, se dispone una tubería evacuada para conducir los rayos X al lugar donde se encuentra el equipo experimental. Estos tubos dispuestos tangencialmente se denominan *beam lines*. [30]

La sala experimental de una determinada *beam line* consta de una cabina óptica, una cabina experimental y una cabina de control, alineadas en forma de recta, como se muestra en la Figura 3.9.

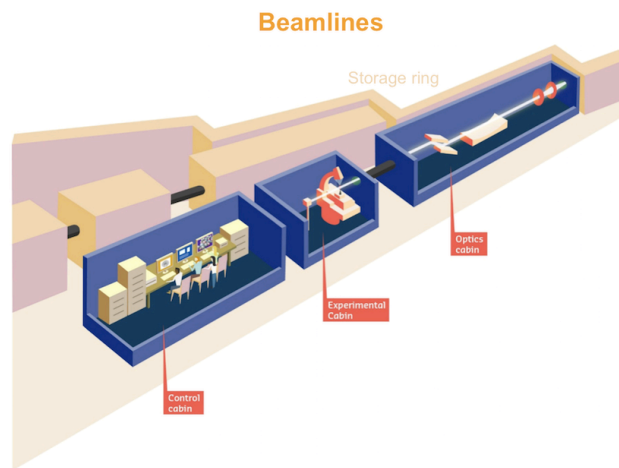


Figura 3.9: Sala experimental de una determinada *beam line*. [30]

En la primera sala, cabina óptica, se modifica la luz de rayos X. Se pueden usar espejos especializados y cristales ópticos para enfocar el haz y seleccionar la longitud de onda o energía deseada. Debido a que el rayo transporta mucha energía en un área muy pequeña, estos cristales ópticos están diseñados para soportar mucho calor.

En la cabina experimental, se monta el experimento a realizar. Dependiendo del experimento, la muestra puede estar al aire libre, o enfriada por un chorro de nitrógeno líquido, o contenida dentro de una celda DAC diseñada a medida que controla las condiciones de presión, etc. El espacio de trabajo de esta cabina consta normalmente de motores que posicionan la muestra con mucha precisión con respecto al haz.

Por último, en la cabina final se controlan los dispositivos que posicionan muestras, ajustan el haz y capturan datos. [30]

La razón principal por la que los sincrotrones son tan potentes en investigación de la física de materiales es el alto flujo (número de rayos X por unidad de área por unidad de tiempo). Las energías de los rayos X son bastante similares a las que produce una fuente convencional de rayos X de laboratorio, pero el flujo es muchos órdenes de magnitud mayor. Esto permite una rápida recopilación de datos incluso para muestras muy pequeñas, como las de la celda de yunque de diamante (DAC), y también garantiza que haya suficientes rayos X para atravesar piezas de ensamblaje de muestras. [29]

3.5 Condiciones de nuestro experimento

En nuestro experimento utilizamos una muestra monocristalina de β -MgMoO₄ y unas dimensiones de $\sim 50 \times 50 \mu\text{m}^2$ y unas $10 \mu\text{m}$ de grosor, orientada en el plano de exfoliación (001). La muestra fue cargada en el interior de la cavidad formada por dos diamantes con culatas de $500 \mu\text{m}$ y una junta metálica de acero indentada a un grosor de $40 \mu\text{m}$ con un agujero de $200 \mu\text{m}$. La indentación de la junta metálica es un proceso por el que se imprime la huella de ambos diamantes en una lámina de metal para que durante el experimento esta actúe como un guante protector de los diamantes y contenedor de la muestra, medio transmisor de presión y rubí. El medio transmisor de presión que utilizamos fue una mezcla 4:1 de metanol:etanol y el sensor de presión fue una esfera de rubí de unas $5 \mu\text{m}$ de diámetro colocada junto a la muestra.

El experimento se llevó a cabo en la línea ID15B del sincrotrón ESRF en Grenoble, Francia. Esta línea de sincrotrón no dispone de un difractómetro para poder girar la celda en cualquier dirección cubriendo todo el toroide del acceso al espacio recíproco. Por tanto el experimento se hizo en configuración para difracción en polvo. En la Figura 3.10 se puede ver el montaje donde se hicieron las medidas. El haz monocromático que se utilizó fue colimado hasta un tamaño de $5 \times 5 \mu\text{m}^2$ de FWHM a una longitud de onda de $\lambda = 0.41115 \text{ \AA}$.

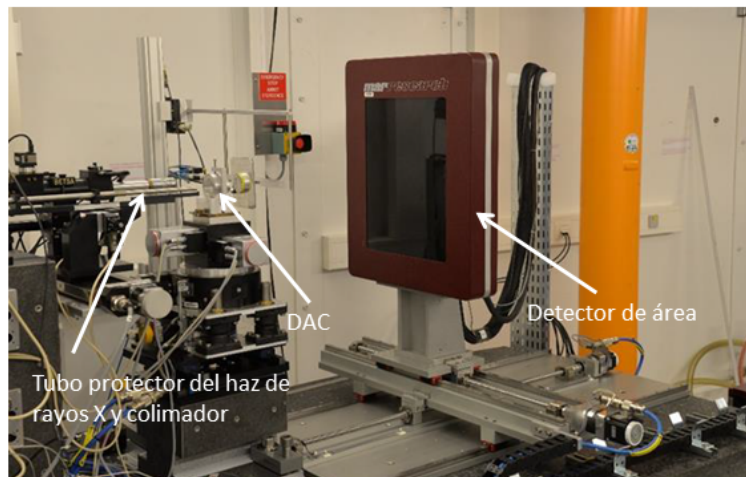


Figura 3.10: Montaje experimental de la línea ID15B del sincrotrón ESRF donde se llevó a cabo nuestro experimento. El tubo de la izquierda rodea el haz y lo colima en la punta.

La estrategia para hacer un experimento de difracción con monocristal en un sincrotrón configurado para difracción en polvo consiste en dejar el eje de rotación de la celda siempre a la misma altura que el haz de rayos X e ir rotando la celda a lo largo de toda su apertura angular mientras se toma una medida con el detector de área cada 0.5° . Esta es la estrategia que seguimos en nuestro experimento.

Capítulo 4

Ejemplos de uso de difracción de monocristal en presión

En los capítulos anteriores se ha explicado que la diferencia entre la difracción de rayos X con polvo y con monocristal es que mientras que en una muestra en polvo todos los planos cristalográficos con igual distancia interplanar contribuyen al mismo anillo de difracción, en un monocristal cada reflexión equivalente simétricamente puede ser medida de forma independiente. Por tanto, mientras que mediante un experimento de difracción de rayos X con polvo se obtiene información en 1D, en el caso de un experimento con monocristal se obtiene información en 3D. Esto permite en caso de un monocristal medidas casi directas de los parámetros de malla (indexaciones), acceso a mayor número de reflexiones y medidas más precisas de sus intensidades con todo lo que esto conlleva. Por tanto, en experimentos de alta presión en los que una muestra sufre una transición de fase a una nueva estructura desconocida la difracción con monocristal parece la técnica a utilizar. Sin embargo, la difracción con monocristal parte de las premisas de que la muestra está disponible en forma de monocristales y de que esta sobrevive una transición de fase como monocristal.

En este capítulo vamos a presentar brevemente tres ejemplos de experimentos de difracción con monocristal recopilados de la literatura en los que (sección 4.1) el cristal sufre una transición de primer orden con un colapso de volumen grande 6 % (LaPO_4) y el cristal sobrevive, otra (sección 4.2) en la que el colapso de volumen es entono al 12 % (ErVO_4) en el que el cristal no sobrevive como monocristal, y un tercer ejemplo (sección 4.3) en el que el cristal sufre una transición de 2º orden donde el experimento de monocristal es esencial para poder resolver la estructura de la nueva fase del $\text{CaMnTi}_2\text{O}_6$.

4.1 Supervivencia a una transición de 1ª orden: LaPO_4

Se muestra un ejemplo de uso de la difracción de monocristal para el estudio de una transición de primer orden.

El fosfato de lantano LaPO_4 tiene una estructura monoclinica de tipo Monacita descrita en el grupo espacial $P2_1/n$ caracterizada por tener los tetraedros de PO_4 solo conectados a los poliedros de LaO_9 por vértices, como se muestra en la Figura 4.1 (a). Entono a 22 GPa el LaPO_4 sufre una transición de fase estructural que no podía haber sido resuelta anteriormente mediante difracción de rayos X en polvo por lo que se abordó el problema mediante difracción de rayos X con monocristal.

Mediante difracción de rayos X con monocristal, se puede observar en la Figura 4.2 la evolución de las reflexiones de Bragg a distintas presiones. A 16.7 GPa (a), las reflexiones monoclinicas ($5k-2$) son todavía finas, no obstante, a 21.2 GPa comienzan a ensancharse como resultado de la compresión. Finalmente, a 27.1 GPa (c) las reflexiones de la estructura de baja presión se alargan considerablemente y empiezan a aparecer reflexiones adicionales ($4k-1$), indicando la transición de fase. Pese a la coexistencia de fases y la baja calidad de los datos tras la transición es posible indexar las reflexiones de ambas fases a 27.1 GPa. El deterioro del monocristal es debido un colapso del volumen de un 6 %. La reestructuración cristalina necesaria para tal colapso provoca defectos en el cristal que puede desembocar en fracturas.

Con un total de 1073 reflexiones medidas de la nueva fase a 27.1 GPa se pudo resolver la estructura

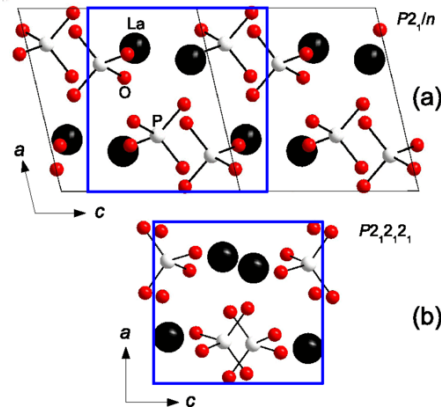


Figura 4.1: Proyecciones a lo largo de la dirección $[010]$ de la estructura tipo monacita (a) y la estructura tipo post-Monacita (b) del fosfato de lantano LaPO_4 . Los marcos azules muestran las secciones comparables de las estructuras cristalinas. Las esferas negras representan los átomos de La, las blancas y rojas representan los átomos de P y O, respectivamente. [31]

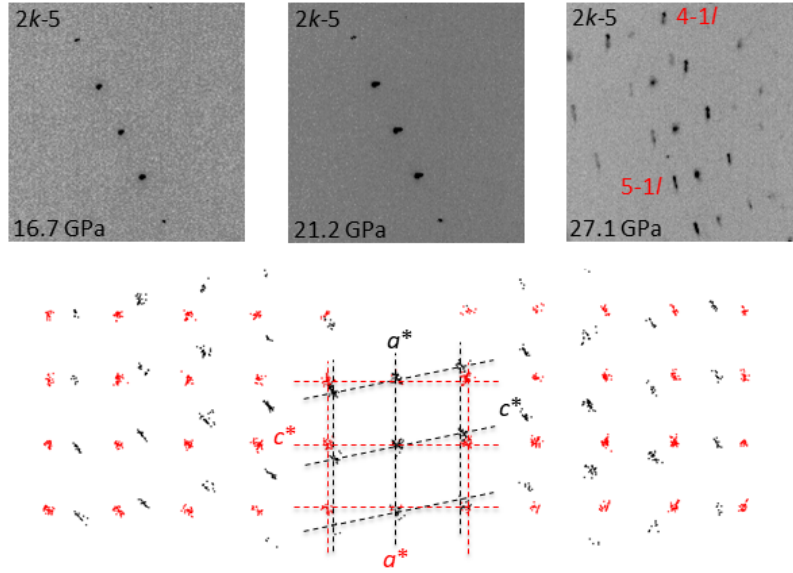


Figura 4.2: Sección de una imagen del detector de las medidas de difracción de rayos X de monocristal del LaPO_4 a 16.7 (a), 21.2 (b) y 27.1 GPa (c). Se muestra la evolución de las reflexiones $(5k-2)$. Las reflexiones indexadas para la fase monoclínica están en negro, mientras que las de la fase ortorrómbica en rojo. (d) Se muestra la localización en el espacio recíproco de las reflexiones medidas a 27.1 GPa. Los puntos representan la posición de las reflexiones a lo largo del eje b y las celdas unitarias vienen dibujadas con las líneas discontinuas. Las reflexiones indexadas correspondientes a la estructura monoclínica de baja presión están en negro mientras que las de la ortorrómbica de alta presión en rojo. [31]

ortorrómbica en el grupo espacial no centrosimétrico $P2_12_12_1$. La nueva estructura está dibujada junto a la estructura de alta presión en la Figura 4.1. El mecanismo de la transición de fase consiste en un rápido acortamiento de las distancias La-O con la presión con los poliedros PO_4 inalterados hasta que los PO_4 giran condensando la estructura y aumentando la coordinación de los iones de La a LaO_{12} .

4.2 Transición de 1^{er} orden sin supervivencia: $ErVO_4$

Se muestra un ejemplo en el que un monocristal sufre una transición de primer orden en la que el colapso de volumen supera el 10 % y la muestra deja de ser un monocristal por la gran reconstrucción de la nueva estructura.

Los vanadatos que contienen un catión de tierras raras (Er) cristalizan en la estructura de tipo zircón (tetragonal, de grupo espacial $I4_1/amd$) que se muestra en la Figura 4.3. En este tipo de estructuras, el átomo de la tierra rara Er está coordinado por 8 átomos de oxígeno O mientras que el vanadio V tiene coordinación tetragonal. La estructura cristalina consiste en una cadena de tetraedros VO_4 alternados y dodecaedros ErO_8 distorsionados paralelos al eje c . Bajo presión los zircones de tierras raras suelen sufrir una transición de fase de primer orden reconstructiva muy marcada a una estructura tipo chelita (tetragonal, de grupo espacial $I4_1/a$) como se muestra en la Figura 4.3 y en la que la integridad del cristal sufre pese a mantenerse el esquema de coordinación de ambas estructuras. En este estudio se exploró con difracción de monocristal esta transición de fase que en el caso del $ErVO_4$ tiene lugar a los 9 GPa.

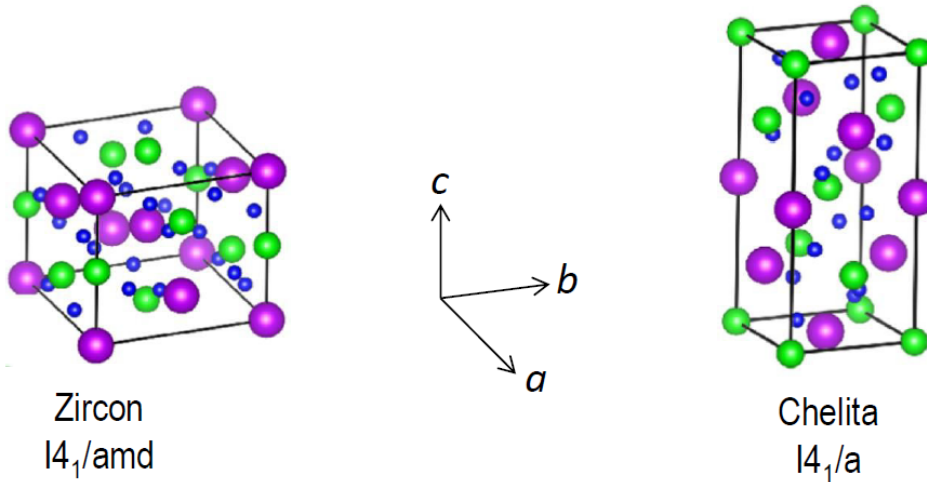


Figura 4.3: Estructura cristalina de la fase de baja (izquierda) y alta presión (derecha) del $ErVO_4$. Las esferas moradas representan al Er mientras que las azules y las verdes son los oxígenos y los vanadios, respectivamente. [32]

En la Figura 4.4 se muestra el difractograma de un monocristal de $ErVO_4$ medido justo antes (8.1 GPa) y justo después (9 GPa) de transición de fase de la estructura tipo zircón a la tipo chelita. En los difractogramas, obtenidos manteniendo el detector abierto durante un giro constante de 40° de la celda se pueden ver también las reflexiones de los diamantes junto a las de la muestra. Antes de la transición de fase las reflexiones del monocristal son finas y perfectamente definidas indicando la calidad del monocristal. Sin embargo cuando la transición de fase tiene lugar, mientras las reflexiones de los diamantes permanecen igual, las reflexiones de la nueva estructura de la muestra son alargadas y tienen como eje de rotación el centro de la imagen. Esto es indicativo de la pérdida de orden traslacional del cristal. El colapso de volumen del 12 % implica una reconstrucción de la estructura que la llena de defectos cristalográficos y dominios haciéndola inservible para

difracción con monocristal.

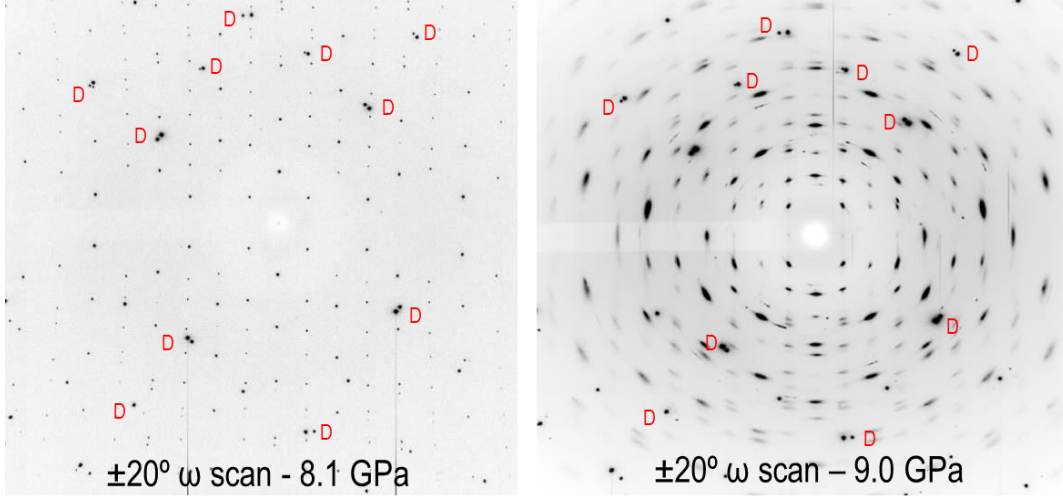


Figura 4.4: Patrón de difracción de un monocristal cristal de ErVO_4 justo antes de la transición (izquierda) y justo después de la transición de fase (derecha). Las imágenes se han obtenido haciendo con el mismo monocristal un barrido continuo en ω mientras se ha dejado el detector abierto. Las reflexiones intensas con una D indican las reflexiones de los dos diamantes. El resto de reflexiones es de la muestra. [32]

Por tanto, es un experimento claro en el que para el estudio de la transición de fase Zircon-Scheelita del ErVO_4 no se puede utilizar difracción de rayos X en monocristal. Esto se debe al gran colapso del volumen. El cristal no sobrevive a la transición de fase porque es una transición reconstructiva de primer orden muy potente, rompiendo el cristal.

4.3 Transición de 2º orden: $\text{CaMnTi}_2\text{O}_6$

Las transiciones de segundo orden a menudo son complejas de detectar estructuralmente pues no involucran grandes cambios estructurales, no muestran cambios abruptos del volumen pero sí conllevan asociados cambios enormes en sus propiedades físicas. Este es el caso del $\text{CaMnTi}_2\text{O}_6$ que sufre una transición ferroeléctrica sobre los 7 GPa.

La estructura de la fase ferroeléctrica de baja presión del $\text{CaMnTi}_2\text{O}_6$ se muestra en la Figura 4.5 (a).

En la estructura ferroeléctrica del $\text{CaMnTi}_2\text{O}_6$, la estructura de baja presión, la polarización espontánea se debe al desplazamiento a lo largo de la dirección c de los átomos de titanio respecto al centro de sus octaedros, así como al desplazamiento en la misma dirección de parte de los átomos de Mn respecto a su coordinación plano-cuadrada. Estos desplazamientos son los responsables de la pérdida del centro de inversión de la estructura que puede ser descrita en el grupo espacial $P4_2mc$.

Como se puede ver en la Figura 4.6, bajo presión la transición de fase que sufre el $\text{CaMnTi}_2\text{O}_6$ no conlleva caída del volumen ni un aparente cambio de compresibilidad dentro de la incertidumbre. Sin embargo la transición de fase sí lleva asociada una caída total de la polarización espontánea a esa presión. Para poder llevar a cabo la resolución de la estructura paraeléctrica de alta presión se hizo un experimento de difracción con monocristal. En la Figura 4.7 se muestra una sección del difractograma obtenido para el mismo monocristal de $\text{CaMnTi}_2\text{O}_6$ en la misma posición de la celda pero a dos presiones distintas: antes y después de la transición de fase.

Podemos ver que la transición de fase conlleva la desaparición de reflexiones. En particular se activa la regla de extinción $h + k = 2n$ introduciendo un plano de deslizamiento a la estructura y por tanto un centro

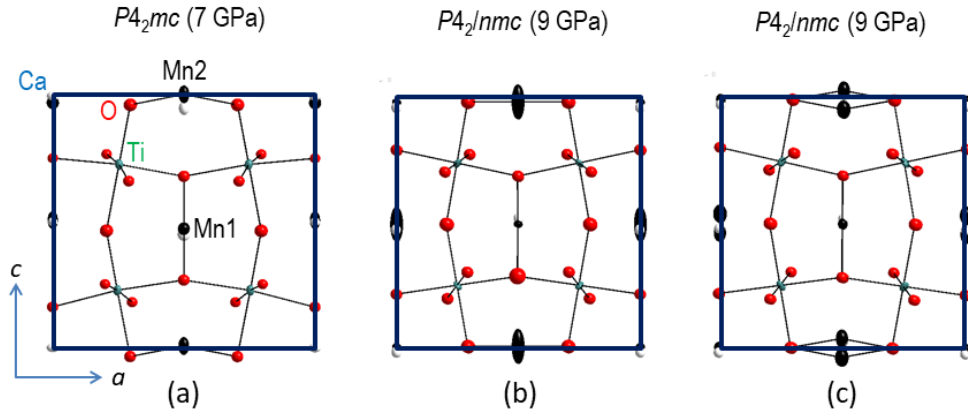


Figura 4.5: (a) Estructura ferroeléctrica de baja presión del $\text{CaMnTi}_2\text{O}_6$ justo antes de la transición de fase descrita en el grupo espacial $P4_2mc$. Las esferas rojas son los O, las esferas negras son los Mn, las esferas blancas son los Ca y las esferas azules representan a los Ti. (b) Estructura paraeléctrica de alta presión del $\text{CaMnTi}_2\text{O}_6$. La elipsoide del 4 de los Mn representa el desplazamiento térmico del átomo en esta posición tras hacer un refinamiento anisotrópico. (c) Esto indica que ese Mn en realidad se encuentra ocupando dos sitios distintos simétricamente no equivalentes con ocupación del 50 % en el grupo espacial $P4_2/nmc$. [33]

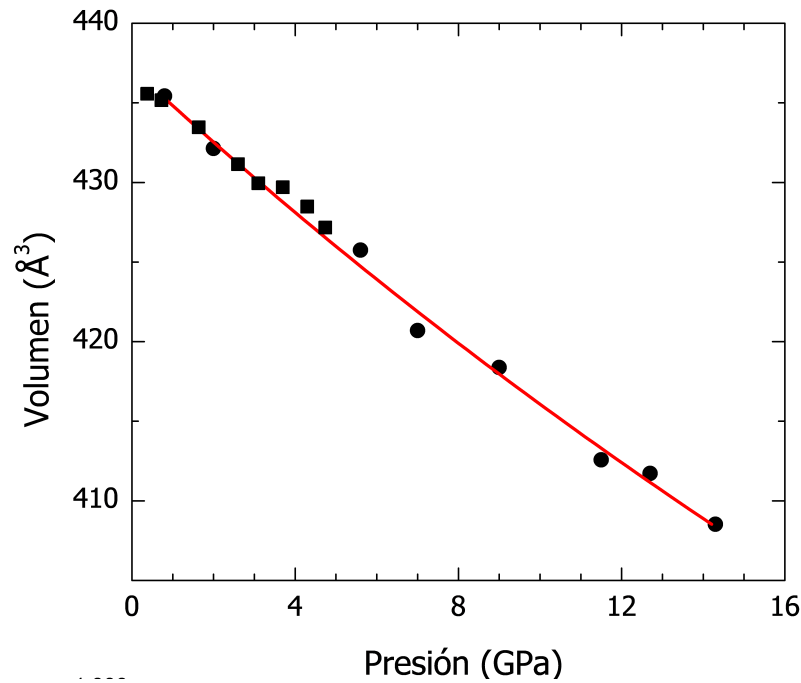


Figura 4.6: Dependencia en presión del volumen de la celda unidad del $\text{CaMnTi}_2\text{O}_6$ ajustada a la misma ecuación de estado hasta 15 GPa.

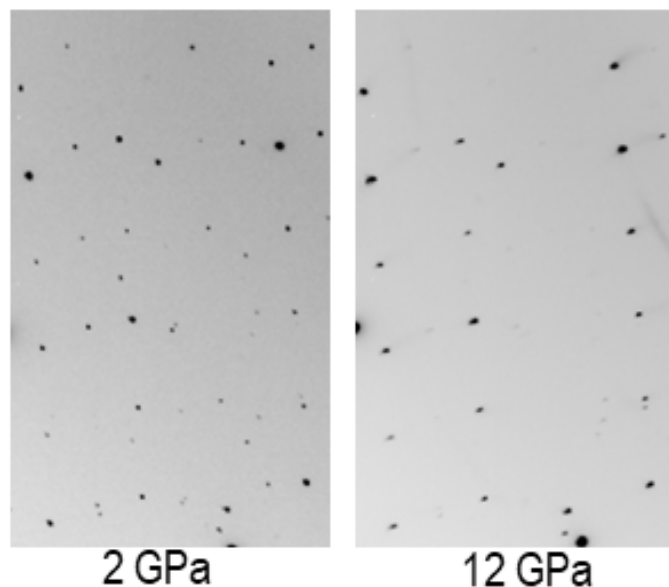


Figura 4.7: Sección de una imagen del detector tomada en un experimento de difracción de rayos X bajo presión con un monocristal de $\text{CaMnTi}_2\text{O}_6$. Ambas imágenes están tomadas para la misma posición de la celda pero antes y después de la transición de fase. La desaparición de reflexiones más débiles implica la entrada de una regla de extinción asociada a un nuevo elemento de simetría.

de inversión.

La resolución de la estructura y su refinamiento, con 2217 reflexiones medidas, 563 de ellas independientes, permiten resolver la estructura en el grupo espacial $P4_2/nmc$ mediante un refinamiento anisotrópico pudiendo determinar no solo la estructura básica sino sus sutilezas. Bajo presión se ve que los Mn2, responsables de la polarización espontánea, cada vez están más deslocalizados en la dirección c de polarización alcanzando el máximo al tener lugar la transición de fase. Esto demuestra que en la fase de alta presión los Mn2 mantienen su distorsión a lo largo de c , pero mientras el 50% lo hace en una dirección, el otro 50% lo hace en la dirección opuesta manteniendo el centro de inversión de la estructura y dando lugar a un momento dipolar nulo.

Capítulo 5

Resultados y discusión

En este capítulo vamos a presentar los resultados estructurales que hemos obtenido del β -MgMoO₄. Los experimentos de difracción de Rayos X con monocristal hasta 7.0 GPa, revelan la ocurrencia de una transición de primer orden a ~ 1.4 GPa de la fase β -MgMoO₄ a otra estructura que hemos podido resolver. Cuando la transición tiene lugar se observa una contracción de los ejes a y b y una expansión del parámetro c que da lugar a un aumento del ángulo monoclinico β . Como resultado, el volumen de la celda unidad colapsa entorno al 6%. Los datos de volumen y parámetros de celda para la fase de alta presión se han ajustado con una ecuación de estado de Birch-Murnaghan obteniendo una parámetro de incompresibilidad (Bulk) de $B_0 = (115 \pm 7)$ GPa.

5.1 Indexación y determinación del grupo espacial

Como se explicó en el capítulo 3, nuestros experimentos se llevaron a cabo en configuración en polvo en un sincrotrón. Por tanto el método de medida consiste en tomar una imagen con el detector cada $\Omega = 0.5^\circ$ a lo largo de los 64° de apertura de la celda para medir las reflexiones que entran en condición de Bragg para cada posición del monocristal. Por tanto se obtienen 128 imágenes con un buen número de reflexiones tanto del monocristal, como posibles reflexiones del rubí, de los diamantes o incluso de la junta metálica. En la Figura 5.1 puede verse la imagen tomada para nuestro monocristal de MgMoO₄ a presión ambiente a lo largo de un escaneo continuado de $\Omega = \pm 20^\circ$ con el detector quieto de acuerdo con la configuración del experimento.

Una vez tomadas las 128 imágenes para una determinada presión, lo primero que hay que hacer es calibrar el detector obteniendo con precisión la distancia y la posición del monocristal respecto al detector con el fin de determinar las distancias de cada una de las reflexiones con respecto al origen (centro del haz, 000 en términos de hkl). Para ello, se utilizan materiales calibrantes que difracten muy bien, se conozcan sus parámetros de red con precisión y con anillos consecutivos y bien espaciados. En nuestro caso, se utilizó el silicio Si que es perfecto para la longitud de onda ($\lambda = 0.4112$ Å) y la distancia entre la muestra y el detector (300 mm). Como se conoce su celda unidad, se puede sacar la distancia a la cual las reflexiones se encuentran, de forma que esa distancia coincida con el propio parámetro de celda que tiene el cristal. Esta calibración se llevó a cabo mediante el programa DIOPTAS [34]. En la Figura 5.2 se muestra la localización de los anillos del Si en polvo en la misma posición en la que se hizo el experimento con el monocristal de MgMoO₄, junto con los parámetros de calibración obtenidos.

Una vez hecha la calibración, el análisis de las reflexiones de monocristal medidas se hace mediante el programa *CrysAlis* [35]. Basta con insertar la distancia del monocristal al detector y la posición en píxeles del centro del haz en el detector en el programa. *CrysAlis* [35] localiza todas las variaciones de intensidad dentro de un rango de intensidades y las proyecta en el espacio recíproco con sus respectivas localizaciones angulares y posición de imagen. La localización de las reflexiones detectadas antes y después de ser limpiadas se muestra en la Figura 5.3.

Asimismo, en la Figura 5.3 (a), todas las reflexiones están representadas en color negro, pero se puede observar que existe un patrón en los puntos más intensos. Los puntos más intensos se deben a que entorno a esas posiciones existen mas reflexiones, debidas al monocristal. Mientras que el resto de puntos son menos

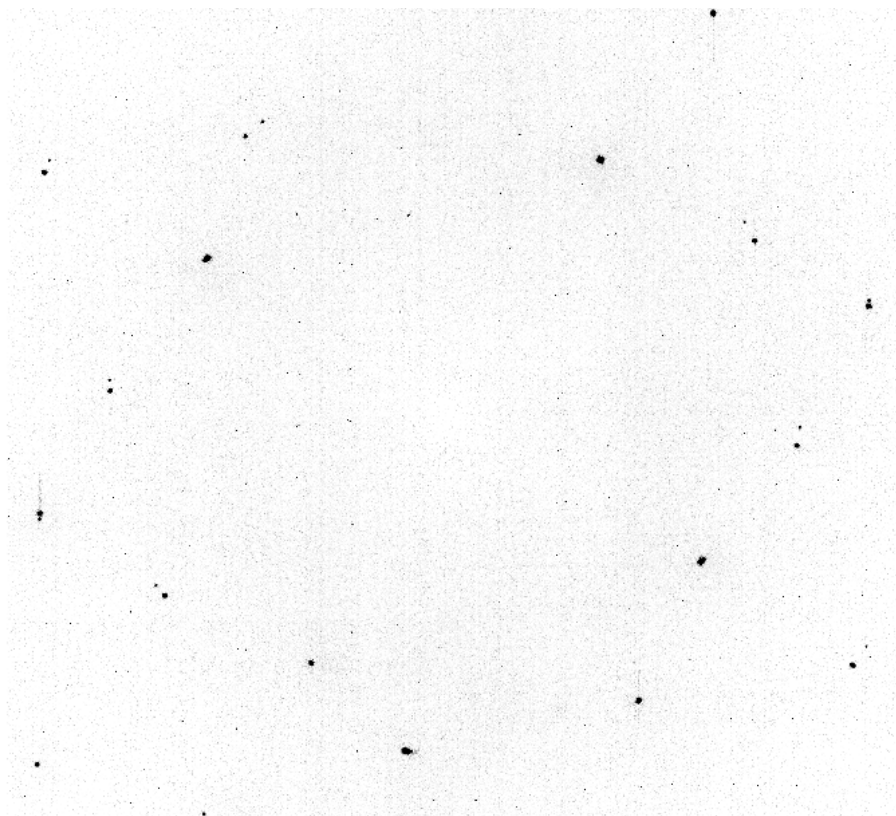


Figura 5.1: Imagen obtenida para nuestra muestra a presión ambiente durante un escaneo de 40° en el ángulo Ω . Las reflexiones más intensas se corresponden a los diamantes.

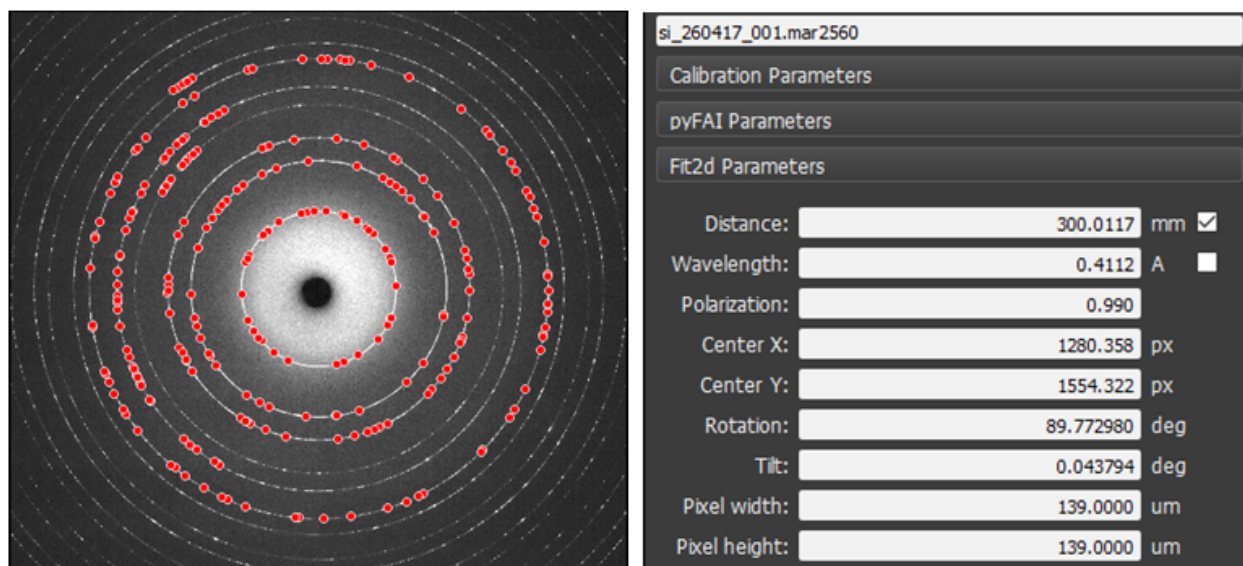


Figura 5.2: A la izquierda se muestra la captura del difractograma de silicio en polvo medido justo antes de empezar nuestro experimento de difracción con monocrystal con el MgMoO_4 . Los anillos ya han sido localizados con el programa de calibración DIOPTAS. A la derecha se muestran los parámetros de calibración donde se encuentran la distancia de la muestra al detector y la longitud de onda usadas en el experimento y obtenidas en la calibración.

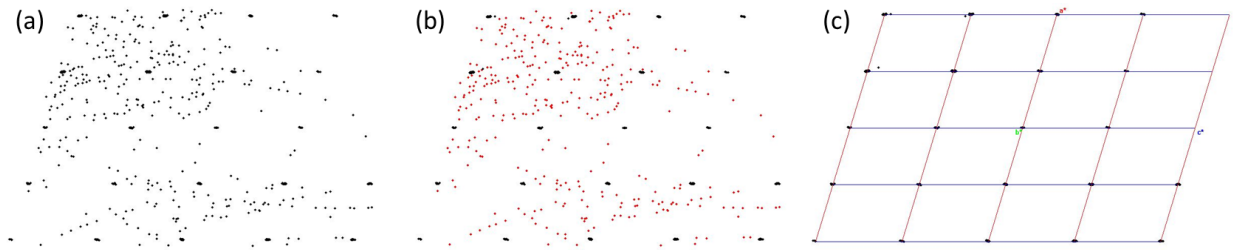


Figura 5.3: Proyección en una dirección arbitraria ($a^*b^*c^*$) en el espacio recíproco de puntos de localización de las reflexiones. En la Figura (a) se muestran todas las reflexiones, en la (b) se discriminan las reflexiones que no son del monocristal en rojo y finalmente en la (c) solo se muestran las propias del monocristal.

intensos (hay menos reflexiones) debido a que son reflexiones aisladas procedentes del rubí, diamante, celda, etc. Esto explica la dispersión (alargamiento) de estas reflexiones pertenecientes al monocristal. Es más, se puede observar cómo la disposición de las reflexiones posee una simetría monoclinica.

El primer proceso de análisis de los datos consiste en limpiar las reflexiones, es decir, eliminar todas las reflexiones que no son de nuestro monocristal puesto que el haz de rayos X atraviesa dos monocristales de diamante y puede llegar a tocar al rubí sensor, o incluso la junta metálica. Las reflexiones que no son de nuestro monocristal se marcan en rojo en la Figura 5.3 (b), y son eliminadas, como se muestra en la figura final 5.3 (c).

Como ya se calibró el detector, se conocen las coordenadas en el espacio recíproco de cada una de las reflexiones del monocristal y por tanto, se pueden determinar los parámetros de malla que *CrysAlis* [35] determina de forma automática indexando las reflexiones y obteniendo así los índices hkl para cada una de ellas. En nuestro caso la indexación muestra que en todas las presiones medidas, la estructura es monoclinica. Los parámetros de malla obtenidos se muestran en la Tabla 5.1.

P / GPa	a / Å	b / Å	c / Å	β / °	V / Å ³
0.48	10.2620(5)	9.27030(14)	7.021(2)	106.980(15)	639(3)
0.90	10.2530(6)	9.2594(14)	7.016(3)	107.050 (16)	637(3)
1.40	9.6045(8)	8.8464(13)	7.6193(14)	112.890(16)	596(4)
2.02	9.6444(9)	8.8283(9)	7.611(2)	113.73(2)	593(6)
3.10	9.549(2)	8.8047(3)	7.593(4)	112.82(4)	588(11)
3.80	9.5954(10)	8.77750(12)	7.589(2)	113.80(2)	584(6)
4.90	9.569(13)	8.75020(14)	7.579(3)	113.82(3)	580(9)
7.00	9.457(2)	8.696(2)	7.5564(14)	113.06(3)	571(7)

Tabla 5.1: Parámetros de la celda unidad del MgMoO_4 determinados a partir de los datos de difracción de rayos X con monocristal a diferentes presiones. $\Delta P = 0.10$ GPa.

Una vez han sido indexadas las reflexiones de nuestra muestra, el siguiente paso a seguir consiste en obtener sus intensidades. Como las reflexiones de nuestra muestra ya están localizadas, se lleva a cabo una integración para obtener sus intensidades teniendo en cuenta el fondo (background), forma de las reflexiones, y otros parámetros integrados en la rutina de *CrysAlis* [35] obteniendo un valor del factor de estructura F_0^2 para cada hkl .

Determinadas las intensidades, en el mismo proceso de integración, se puede asignar el grupo espacial

de nuestra estructura. Este proceso se realiza mediante la comparación estadística de nuestras reflexiones limpias con las posibles que nos presenta el programa, obteniendo así el grupo espacial de la estructura sin resolver.

Tras este proceso el programa guarda un archivo *.hkl con la lista hkl de nuestras reflexiones junto con sus intensidades (factores de estructura) y otro archivo *.ins donde están los parámetros de malla y el grupo espacial propuesto en *CrysAlis* [35] basándose en las extinciones sistemáticas. Se muestra en el Anexo A un fragmento del archivo *.hkl y el archivo *.ins de la fase de alta presión a 2.02 GPa.

Lo que el programa hace para determinar el grupo espacial es explorar los elementos de simetría para cada uno de los ejes. Como en nuestro caso la estructura siempre tiene una celda monoclinica, es el eje b el eje de alta simetría y toda la exploración de grupo espacial se basa en (a) el tipo de centrado de la celda (P, C, A o I) y (b) la existencia de un plano de deslizamiento y/o de un eje helicoidal en la dirección b . Para poder hacer este muestreo basta explorar las extinciones sistemáticas presentes en nuestra lista hkl . Las únicas condiciones de extinción presentes en nuestra muestra para todas las presiones medidas son que $h + k = 2n$, que $k = 2n$ para reflexiones $0k0$ y que $h = 2n$ para $k = 0$. Estas condiciones de extinción pueden verse fácilmente en la Figura 5.4 donde se muestra una reconstrucción del espacio recíproco en el plano a^*b^* para la medida a 0.48 GPa hecha con el programa *CrysAlis* [35] tras haber llevado a cabo la indexación.

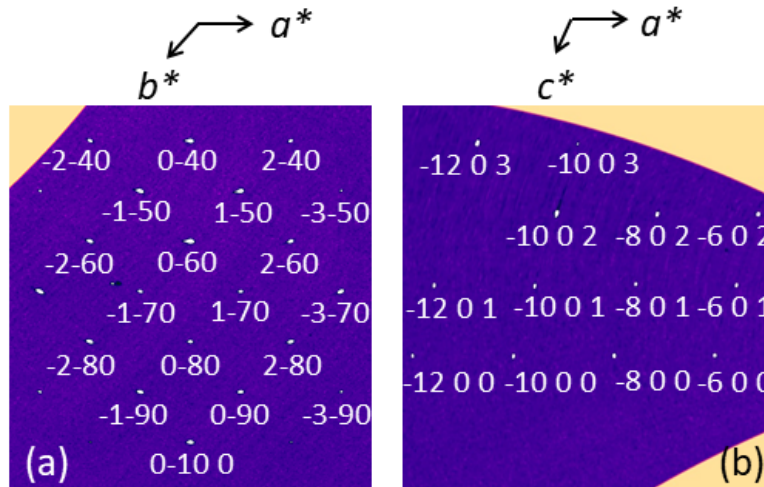


Figura 5.4: (a) Secciones de la reconstrucción del espacio recíproco con las reflexiones medidas del MgMoO_4 para la fase de baja presión a 0.48 GPa en el plano (a) a^*b^* y (b) a^*c^* . Las reglas de extinción $h + k = 2n$, $k = 2n$ para $0k0$ y $h = 2n$ para $k = 0$ identifican inequívocamente el grupo espacial $C2/m$.

Para poder identificar ahora los elementos de simetría que implican las condiciones de extinción que hemos encontrado, basta mirar las Tablas Internacionales de Cristalografía; en este caso para grupos espaciales monoclinicos. En la Figura 5.5 se muestra una captura del volumen A de la edición de 2005 con las extinciones sistemáticas asociadas a grupos monoclinicos.

Observando con detenimiento la Figura 5.5 podemos identificar que la extinción sistemática $h + k = 2n$ implica que la estructura es centrada C, y las extinciones sistemáticas $k = 2n$ para $0k0$ y $h = 2n$ para $k = 0$ implican que el elemento de simetría presente es un plano de deslizamiento $2/m$, por lo que el grupo espacial es el $C12/m1$ o expresado de forma abreviada $C2/m$.

Pese a que en nuestro caso hemos podido identificar unívocamente el grupo espacial en todas las presiones medidas mediante las reglas de extinción observadas, los experimentos de difracción con monocristal en celda de diamante sufren una limitación importante: la orientación de la muestra. De forma óptima siempre deberíamos orientar nuestro cristal en la dirección adecuada con el fin de medir el máximo número de

Unique axis b			Extinction symbol	Laue class 1 2/ m 1		
Reflection conditions				Point group		
hkl $Ok\ l\ hk0$	$h0l$ $h00\ 00l$	$0k0$		2	m	2/ m
		k	$P1\bar{1}$ $P12_11$ $P1a1$	$P121$ (3) $P12_11$ (4)	$P1m1$ (6) $P1a1$ (7)	$P1\ 2/m\ 1$ (10) $P1\ 2_1/m\ 1$ (11) $P1\ 2/a\ 1$ (13)
	h	k	$P1\ 2_1/a\ 1$			$P1\ 2_1/a\ 1$ (14)
	l		$P1c1$		$P1c1$ (7)	$P1\ 2/c\ 1$ (13)
	l	k	$P1\ 2_1/c\ 1$			$P1\ 2_1/c\ 1$ (14)
	$h+l$		$P1n1$		$P1n1$ (7)	$P1\ 2/n\ 1$ (13)
	$h+l$	k	$P1\ 2_1/n\ 1$			$P1\ 2_1/n\ 1$ (14)
$h+k$	h	k	$C1\bar{1}$	$C121$ (5)	$C1m1$ (8)	$C1\ 2/m\ 1$ (12)
$h+k$	$h,\ l$	k	$C1c1$		$C1c1$ (9)	$C1\ 2/c\ 1$ (15)
$k+l$	l	k	$A1\bar{1}$	$A121$ (5)	$A1m1$ (8)	$A1\ 2/m\ 1$ (12)
$k+l$	$h,\ l$	k	$A1n1$		$A1n1$ (9)	$A1\ 2/n\ 1$ (15)
$h+k+l$	$h+l$	k	$I1\bar{1}$	$I121$ (5)	$I1m1$ (8)	$I1\ 2/m\ 1$ (12)
$h+k+l$	$h,\ l$	k	$I1a1$		$I1a1$ (9)	$I1\ 2/a\ 1$ (15)

Figura 5.5: Tabla cristalográfica dónde se muestran las reglas de extinción del grupo espacial $C2/m$. [36]

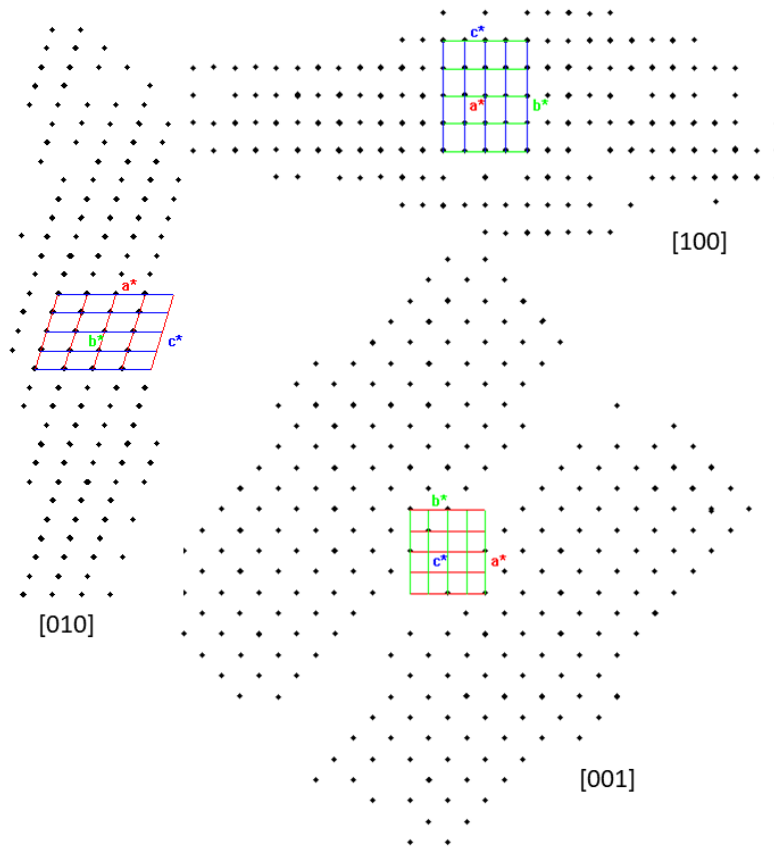


Figura 5.6: Localización de las reflexiones medidas con nuestra muestra de MgMoO_4 a 0.48 GPa y proyectadas a lo largo de las direcciones $[100]$, $[010]$ y $[001]$.

reflexiones, teniendo en cuenta el acceso limitado al espacio recíproco. Sin embargo en la mayoría de los casos los cristales presentan planos preferenciales de rotura (planos de exfoliación), de forma que si queremos mantener la calidad cristalina de nuestra muestra hemos de utilizar muestras orientadas en esos planos de exfoliación.

En la figura 5.6 está la localización de las reflexiones medidas en los planos de direcciones $[100]$, $[010]$ y $[001]$. Puede verse a primera vista que, mientras el número de reflexiones en el plano a^*b^* es muy alto, en la dirección c^* el número de reflexiones es muy limitado. Esto implica que la muestra estaba orientada en el plano (001) . No obstante, esto no impidió medir algunas reflexiones $h0l$ que nos permitieran determinar el elemento de simetría $2/m$.

5.2 Ecuación de estado y transición de fase

Como se ha mostrado en la Tabla 5.1, entre los puntos de presión medidos a 0.90 y 1.40 GPa, los parámetros a y b de celda unidad monoclinica decrecen, mientras que el parámetro c y el ángulo β aumentan en un 8 % y un 5 %, respectivamente. Por consiguiente, el volumen total de la celda unidad se contrae en un 6 %. Este comportamiento indica la ocurrencia de una transición de fase de primer orden (colapso de volumen) sobre los 1.4 GPa que al mantener el grupo espacial (mantiene los mismos elementos de simetría: $C2/m \rightarrow C2/m$) es isosimétrica. Para observar con más claridad el comportamiento, la evolución con la presión de los parámetros de malla (Tabla 5.1) se muestra en la Figura 5.7 (a). En suma, se observa una contracción de los parámetros a y b , mientras que existe un crecimiento en c que da lugar a una expansión del ángulo monoclinico β , mostrado en la Figura 5.7 (b). En consecuencia, se produce el colapso en el volumen de la celda unidad de entorno al 6 %. Este colapso viene mostrado en la Figura 5.10 (a).

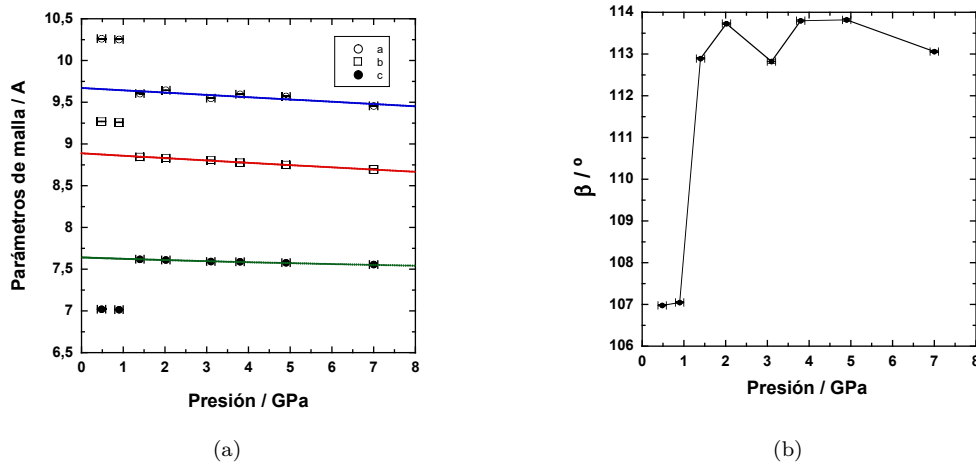


Figura 5.7: (a) Dependencia de los parámetros de malla con la presión de la muestra de MgMoO_4 . El ajuste de los mismos se realizó con una EOS Birch-Murnaghan de segundo orden con el programa EOSFIT [37] (líneas continuas). (b) Dependencia del ángulo monoclinico β con la presión de la muestra de MgMoO_4 . La línea es solo una guía de tendencia.

Debido a la dificultad para subir la presión en pasos más pequeños utilizando la celda de diamantes tipo Boehler-ALMAX descrita en el capítulo de detalles experimentales, solo se pudieron medir dos puntos antes de la transición de fase. Esto impide poder obtener información acerca de las propiedades de compresibilidad de la fase de baja presión. Nos centraremos en la fase de alta presión para hacer este estudio.

En la misma Figura 5.7 (a) se muestran los ajustes con una ecuación de Birch-Murnaghan de los paráme-

tros de malla (suponiendo a_i^3) de la fase de alta presión. Se considera una ecuación de segundo orden (fijado el $B'_0 = 4$) ya que si la considerásemos de tercer orden, habría demasiados parámetros libres para la alta dispersión que tenemos en nuestras medidas experimentales de los parámetros de malla. Es más, se probó a utilizar una ecuación de tercer orden, pero se observaban valores para B'_0 lejanos a valores razonables para dicha magnitud. Y por tanto, se utilizó la de segundo orden.

Por otra parte, al tratarse de un cristal monoclinico, los ejes principales del elipsoide de compresibilidad no están necesariamente relacionados con los ejes de la celda unidad, de tal forma que normalmente se deben determinar los autovectores del tensor de compresibilidad. [38]

En nuestro caso, se han pintado los elipsoides de compresibilidad mediante el Software *PASCal* [38]. En la Figura 5.8, se muestran los elipsoides obtenidos con los datos únicamente de la fase de alta presión. Se puede observar cómo varían los valores de compresibilidad con la dirección. En suma, se exponen en la Tabla 5.2 los valores de compresibilidad de los ejes del elipsoide, así como sus respectivas direcciones en base a los vectores de la celda unidad (abc).

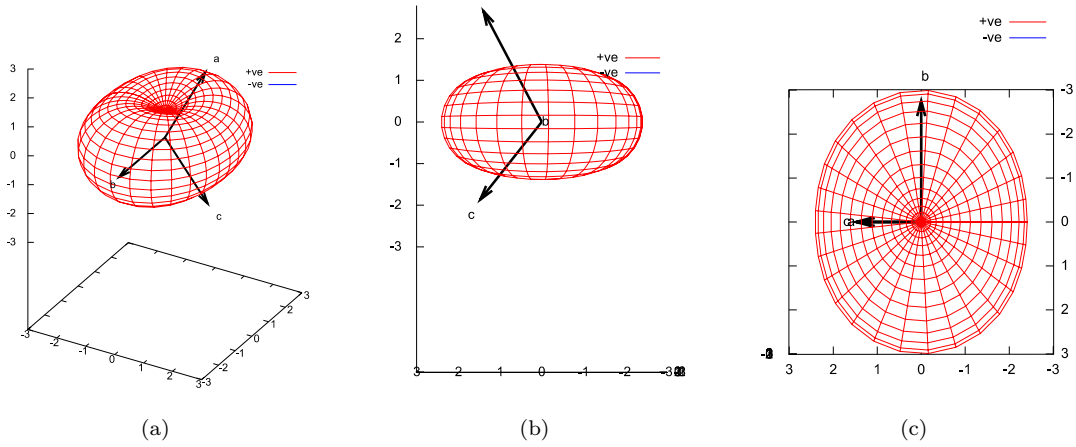


Figura 5.8: Elipsoides de compresibilidad, en unidades de TPa^{-1} , graficadas mediante el Software *PASCal* [38] de la fase de alta presión del Molibdato de magnesio. Se muestran los ejes (abc) de la celda unidad. (a) Elipsoide proyectada en dirección aleatoria. (b). Elipsoide proyectada en la dirección b . (c). Elipsoide proyectada en la dirección c .

Eje	$K \cdot 10^{-3} / \text{GPa}^{-1}$	a	b	c
X₁	2.5 ± 0.4	0.5737	0.0000	0.8191
X₂	3.0 ± 0.4	0.0000	-1.0000	0.0000
X₃	0.94 ± 0.15	0.7257	-0.0000	-0.6881

Tabla 5.2: Valores de compresibilidad de los ejes del elipsoide de la Figura 5.8, así como sus respectivas direcciones en base a los vectores de la celda unidad (abc).

Cabe destacar que, a excepción de la dirección b , las direcciones a y c de los ejes de la celda unidad monoclinica no coinciden con los valores máximos de compresibilidad (ejes de los elipsoides), es decir, como muestra la Tabla 5.2, sólo el eje X_2 tiene la misma dirección que uno de los ejes de la celda unidad, en este

caso *b*. Lógico tras tener un ángulo $\beta \neq 90^\circ$.

En el propio programa se pudieron considerar los valores de ambas fases (alta y baja presión), inyectando al software un valor estimado de presión dónde se produce dicha transición (1.4 GPa). En la Figura 5.9 se consideraron los datos tanto los de baja como alta presión. En dicha Figura se puede observar (en azul) cómo sobre la dirección *c* existe una compresibilidad negativa (expansión) debido a que en el momento en que se produce dicha transición de fase (como se comprobó en la Figura 5.7 (a)) el parámetro de malla *c* sufre un aumento.

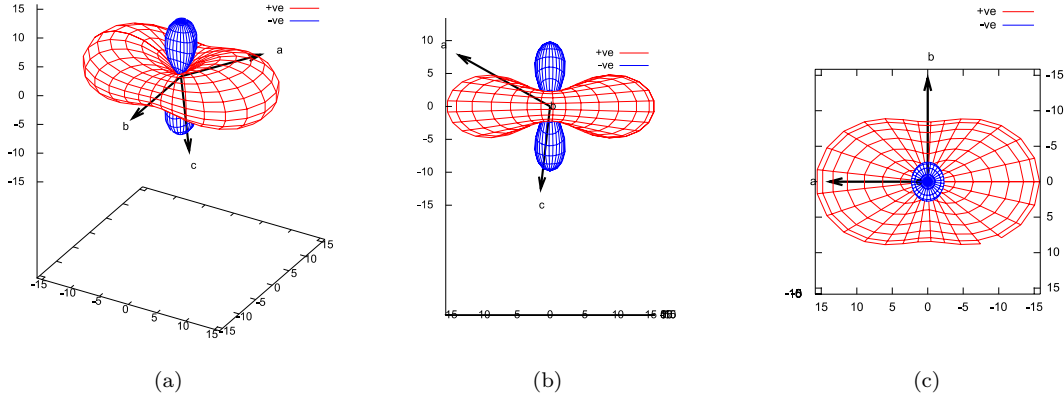


Figura 5.9: Elipsoides de compresibilidad, en unidades de TPa^{-1} , graficadas mediante el Software *PASCal* [38] a través de la transición de fase del Molibdato de magnesio. El color azul se debe a valores de compresibilidad negativos, mientras que el rojo a positivos. Se muestran los ejes (*abc*) de la celda unidad. (a) Elipsoide proyectada en dirección aleatoria. (b). Elipsoide proyectada en la dirección *b*. (c). Elipsoide proyectada en la dirección *c*.

Por otro lado, los datos $P - V$ obtenidos (Tabla 5.1), fueron utilizados para determinar la ecuación de estado presión-volumen de la fase de alta presión a resolver. El ajuste se llevó acabo mediante el programa EOSFIT [37]. Sólo se utilizaron los datos de la fase de alta presión, es decir, a partir de 1.4 GPa. Para el ajuste se utilizó la ecuación de estado Birch-Murnaghan de tercer orden, obteniendo como volumen inicial $V_0 = (603.5 \pm 0.5) \text{ \AA}^3$, módulo de incompresibilidad isotérmico (temperatura ambiente) $B_0 = (115 \pm 7) \text{ GPa}$ y su primera derivada con la presión $B'_0 = (4.6 \pm 1.8)$.

La elección de una EOS Birch-Murnaghan de tercer orden fue en base a la gráfica de la presión normalizada F en función del strain Euleriano f , Figura 5.7 (b). Se observa cómo los datos están distribuidos a lo largo de una recta con pendiente positiva por lo que el módulo de incompresibilidad aumenta ligeramente con la presión.

Gracias al trabajo de espectroscopía Raman bajo alta presión de Coelho et al [1] se sabe que la transición de fase que sufre el MgMoO_4 es irreversible. Una vez ha transitado el compuesto se queda atrapado a temperatura ambiente en la nueva estructura. En nuestro estudio no disponemos de datos en bajada de presión pero hemos indicado la irreversibilidad de la transición en la Figura 5.10 (a), donde se ve claramente el salto de los datos $P - V$ de baja presión y el ajuste de la EOS de tercer orden para la fase de alta presión.

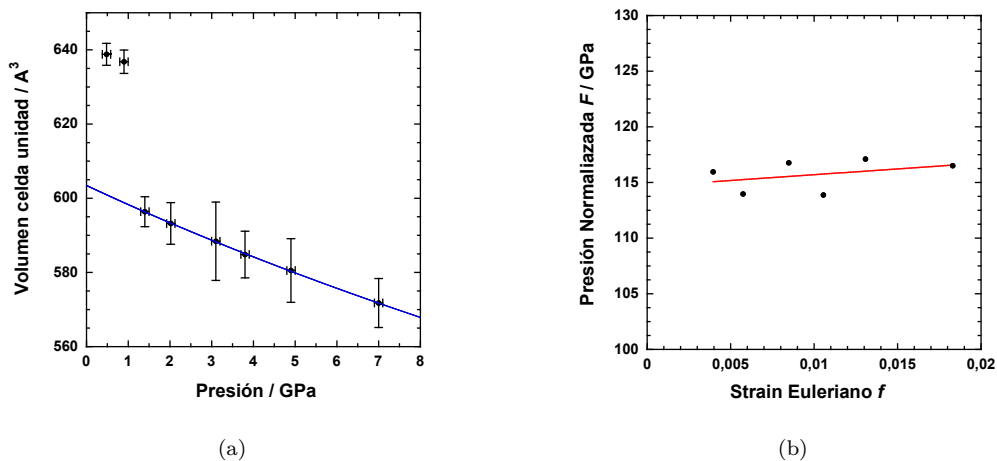


Figura 5.10: (a) Dependencia del volumen de la celda unidad con la presión de la muestra de MgMoO_4 . El ajuste azul se debe a la EOS de Birch-Murnaghan de tercer orden. (b) Relación entre el Strain Euleriano f y la presión normalizada F . Por razones de visualización del ajuste se han omitido las barras de error.

5.3 Resolución estructural de la fase de alta presión del MgMoO_4

Tradicionalmente, han existido dos métodos fundamentales de resolución estructural: el método de Patterson y el método directo. El método directo es un método para sistemas de átomos muy poco pesados tipo Hidrógeno, Carbono, en general para cristales moleculares orgánicos. Por otro lado, el método de Patterson es un método antiguo que es muy bueno para localizar los iones pesados, sin embargo, no es determinante a la hora de detectar los iones ligeros. En los últimos 10 años los métodos del campo de los algoritmos de resolución estructural ha sufrido un fuerte empuje con métodos modernos como el charge-flipping o el programa propio del ShelXT [39].

En nuestro caso, para la resolución de las estructuras se utilizó el programa WinGX [40], el cual implementa los software ShelXT [39] y ShelXS [41]. Estos, a pesar de que poseen algoritmos diferentes, se basan en resoluciones estructurales por densidades de carga. No obstante ambos condujeron a resultados compatibles.

Mediante el análisis con ShelXT [39], se resolvió tanto la estructura de la fase de la baja presión como la de alta presión. No obstante, dicho programa no siempre es capaz de localizar todas las densidades electrónicas y asignarlas el elemento correcto a cada una. Para poder resolver completamente la estructura, hace falta refinarla una vez resuelta. Para ello se utiliza el programa ShelXL [42]. Esta corrección se visualiza con el parámetro $R1$ (detallado en el Anexo B) que el mismo programa nos aporta. El parámetro $R1$ es una medida que indica cómo de bien puede nuestra estructura resuelta explicar los factores de estructura experimentales, es decir, es una medida que define cómo de bueno es nuestro modelo para explicar la estructura a estudiar.

Dicho programa propone nuevas coordenadas posibles con el fin de rellenar los huecos de carga que se encuentran en la estructura resuelta sin refinar. Se muestra en las Figuras 5.11 y 5.12 las estructuras de baja y alta presión (resueltas con shelXT) refinadas paso a paso con el ShelXL [42], respectivamente.

Por otro lado, se muestra en la Figura 5.13 el análisis de la estructura de alta presión resuelta con ShelXS [41] y refinada con ShelXL [42], donde todas las estructuras están proyectadas sobre la dirección b . En dicho análisis, se utiliza el método de Patterson que localizó únicamente los iones pesados (5.13 (a)). Por consiguiente, la resolución por medio del ShelXS [41] es mucho más lenta, como se muestra en dicha Figura 5.13 en la que se observan cinco pasos de refinamiento con el programa ShelXL [42]. Cada paso de refinamiento localiza un nuevo oxígeno compatible con la estructura resuelta.

Asimismo, se muestran las estructuras de baja y alta presión, resueltas mediante el ShelXT [39] y refinadas, en la Figura 5.14; donde la primera estructura está a una presión de 0.48 GPa y la segunda a 2.02 GPa. Ambas

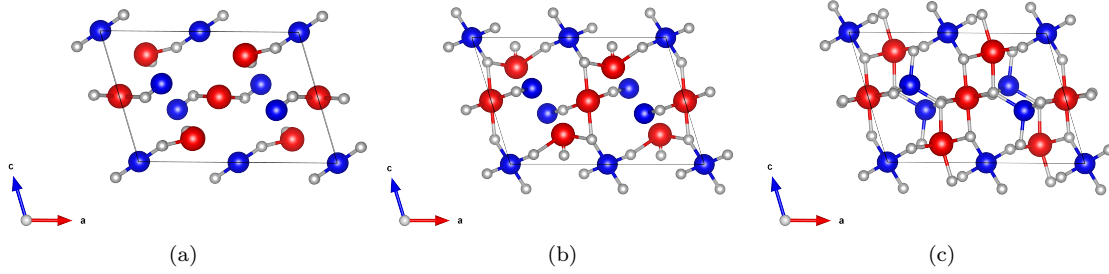


Figura 5.11: Refinamiento estructural de la fase de baja presión mediante ShelXL [42] de la estructura resuelta por ShelXT [39]. (a) Estructura resuelta de la fase de baja presión ($P = 0.48$ GPa) sin refinamiento. (b). Estructura resuelta de la fase de baja presión con un paso de refinamiento. (c). Estructura resuelta de la fase de baja presión con dos pasos de refinamiento. Las bolas azules representan los átomos de Molibdeno, las rojas de Magnesio y las grises de Oxígeno. Todas las estructuras están proyectadas sobre la dirección b . Las estructuras fueron pintadas con el programa VESTA [43]. El parámetro R1 de la estructura resuelta y refinada final es de $R1 = 0.07$.

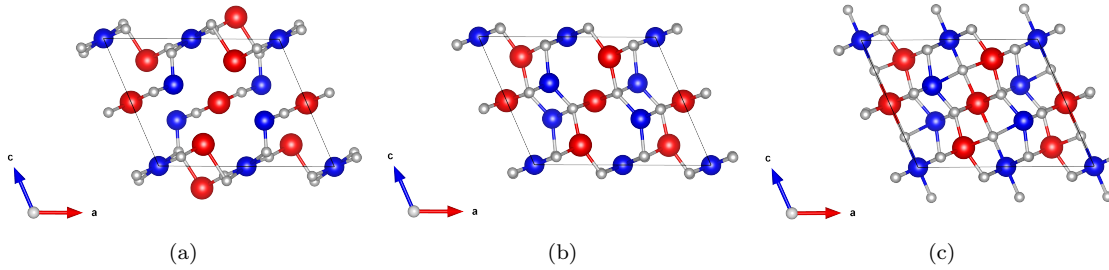


Figura 5.12: Refinamiento estructural de la fase de alta presión ($P = 2.02$ GPa) mediante ShelXL [42] de la estructura resuelta por ShelXT [39]. (a) Estructura resuelta de la fase de alta presión sin refinamiento. (b). Estructura resuelta de la fase de alta presión con un paso de refinamiento. (c). Estructura resuelta de la fase de alta presión con dos pasos de refinamiento. Las bolas azules representan los átomos de Molibdeno, las rojas de Magnesio y las grises de Oxígeno. Todas las estructuras están proyectadas sobre la dirección b . Las estructuras fueron pintadas con el programa VESTA [43]. El parámetro R1 de la estructura resuelta y refinada final es de $R1 = 0.03$.

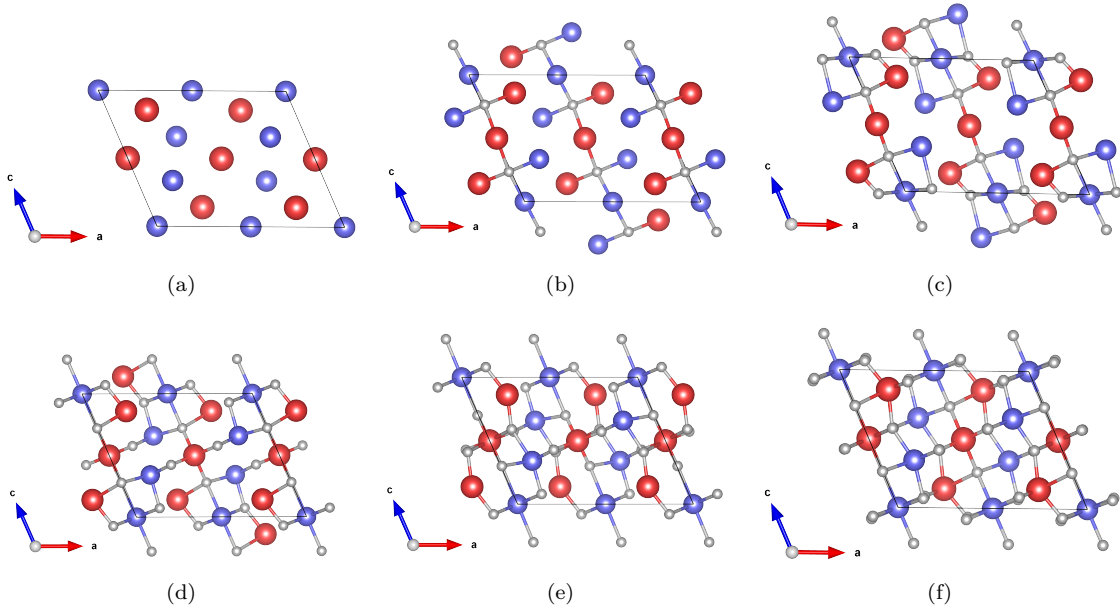


Figura 5.13: Refinamiento estructural de la fase de alta presión ($P = 2.02$ GPa) mediante ShelXL [42] de la estructura resuelta por ShelXS [39]. (a) Estructura resuelta de la fase de alta presión sin refinamiento. (b,c,d,e,f) Refinamiento paso por paso mediante el software ShelXL [42]. Las bolas azules representan los átomos de Molibdeno, las rojas de Magnesio y las grises de Oxígeno. Todas las estructuras están proyectadas sobre la dirección b . Las estructuras fueron pintadas con el programa VESTA [43]. El parámetro $R1$ de la estructura resuelta y refinada final es de $R1 = 0.03$.

estructuras están proyectadas sobre el eje b . Comparando las estructuras resueltas mediante los dos software (Figura 5.13 (f) y Figura 5.14 (b)) se observa cómo ambos programas conducen a la misma estructura.

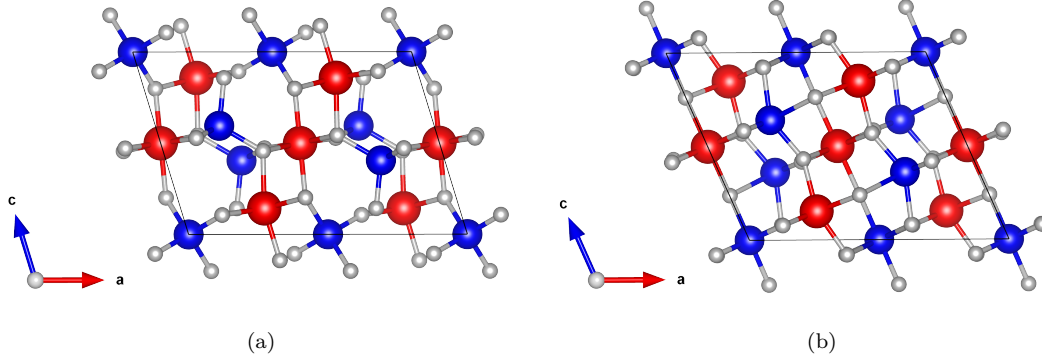


Figura 5.14: (a) Estructura resuelta y refinada de la fase de baja presión ($P = 0.48$ GPa) con $R1 = 0.07$. (b) Estructura resuelta y refinada de la fase de alta presión ($P = 2.02$ GPa) con $R1 = 0.03$. Las bolas azules representan los átomos de Molibdeno, las rojas de Magnesio y las grises de Oxígeno. Las estructuras fueron pintadas con el programa VESTA [43].

En la Tabla 5.3 se muestran las distintas distancias medias de los enlaces Mo-O y Mg-O de sus correspondientes poliedros para 0.90 y 1.40 GPa considerando coordinación 4 para el Mo antes y después de la transición de fase pese a ser $4 + 2$ en la fase de alta presión. Los dos Mg siempre conservan coordinación 6. Se observa en dicha Tabla 5.3 cómo la transición de fase involucra una contracción de las distancias Mg-O de tan solo el 2 % y una expansión similar de las distancias Mo-O como se espera al aumentar la coordinación de los Mo de 4 a $4 + 2$. Esta contracción y expansión contrastan con el colapso de volumen que sufre la estructura en la transición y ponen de manifiesto que esta tiene lugar por un giro de los poliedros para acoplar una compactación de la estructura.

P / GPa	Mo1-O / Å	Mo2-O / Å	Mg1-O / Å	Mg2-O / Å
0.90	1.773 (7)	1.78(3)	2.079(7)	2.071(6)
1.40	1.827(13)	1.811(17)	2.050(10)	2.067(5)

Tabla 5.3: Valores de las distintas distancias de los enlaces Mo-O y Mg-O de sus correspondientes poliedros justo antes y después de la transición de fase. $\Delta P = 0.1$ GPa.

Para poder entender mejor cómo sucede el mecanismo de la transición de fase una vez la estructura de alta presión ha sido resuelta se han pintado los poliedros en la Figura 5.15, tanto de la fase de baja como la de alta presión. Se observa cómo cuando la transición de fase ocurre, los poliedros de Magnesio y Molibdeno rotan alineando 2 de sus enlaces Mg-O y Mo-O a lo largo de la dirección c , compactando la estructura. Además, este comportamiento es lo que produce la elongación en c , el aumento de β y la contracción de los ejes a y b , conduciendo al colapso de volumen del 6 %.

Lo que ocurre es que al rotar los poliedros de Magnesio, dos oxígenos se acercan a los tetraedros de Molibdeno, generando esa coordinación $4+2$ que en la figura queda representado como un octaedro. Estos dos últimos oxígenos no pertenecen a la coordinación 'efectiva' de los Molibdenos, ya que difieren en distancia

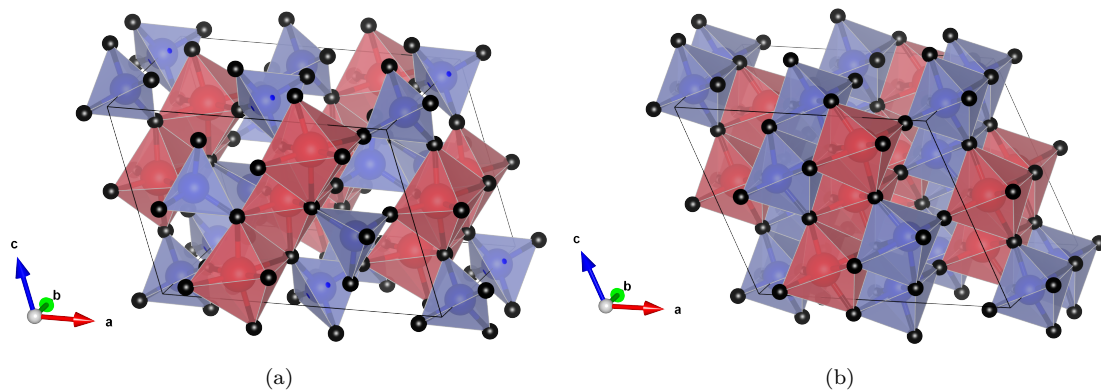


Figura 5.15: (a) Poliedros de Magnesio y Molibdeno de la estructura resuelta y refinada de la fase de baja presión ($P = 0.48$ GPa). (b) Poliedros de Magnesio y Molibdeno de la estructura resuelta y refinada de la fase de alta presión ($P = 2.02$ GPa). Las bolas azules representan los átomos de Molibdeno, las rojas de Magnesio y las negras de Oxígeno. Las construcciones fueron pintadas con el programa VESTA [43].

con los 4 restantes del orden de medio Armstrong.

5.4 Reanálisis de los datos de espectroscopía Raman de Coelho *et al* [1] de la fase de alta presión del MgMoO_4

Una vez la estructura de alta presión del MgMoO_4 ha sido resuelta, ya estamos en condiciones de poder evaluar la predicción hecha por Coelho *et al* [1] sobre el grupo espacial de la fase de alta presión.

En ese trabajo, como se comentó en la introducción, se proponía, basándose en el número de "modos stretching internos" Mo-O, que la estructura de alta presión debía ser muy similar a una estructura tipo wolframita que cristaliza en el grupo espacial $P2/c$ y donde los Mo ocupan una sola posición con coordinación 6. Nuestra solución estructural demuestra que esas conclusiones no eran correctas y que la estructura de alta presión del MgMoO_4 es del tipo $\alpha\text{-NiMoO}_4$ descrita en el grupo espacial $C2/m$.

La pregunta es cómo se refutan entonces las conclusiones que Coelho *et al* [1] sacan a partir de su estudio de espectroscopia Raman. Para ello le hemos pedido a un grupo de teóricos de la Física de la Materia Condensada de la Universidad de la Laguna (A. Muñoz, Comunicación privada 2020) que corroboraran mediante cálculos de primeros principios que la estructura que hemos obtenido es energéticamente competitiva con la de baja presión por encima de 1 GPa y que hicieran cálculos de dinámica de red de la nueva fase.

En la Figura 5.16 se muestra la diferencia de la entalpía con la presión de la fase de alta presión del MgMoO_4 que nosotros hemos resuelto en este trabajo con respecto a la entalpía de la fase de de baja presión. En estos datos que han calculado nuestros colaboradores se observa con claridad que la curva de entalpía de la fase de alta presión corta a la de baja presión exactamente a 1 GPa volviéndose más estable y por tanto produciendo una transición de fase en la muestra como se observa experimentalmente.

Una vez los cálculos corroboran la transición de fase resuelta por nuestro estudio de difracción de monocristal podemos ver cómo encajan en la estructura de la fase de alta presión los resultados obtenidos mediante espectroscopia Raman por Coelho *et al* [1].

Para ello hemos representado en la Figura 5.17 las frecuencias de los modos activos Raman medidos por Coelho *et al* [1] (frecuencias experimentales) para la fase de alta presión y las frecuencias que nuestros colaboradores han calculado para esa fase. Las frecuencias experimentales concuerdan de forma casi exacta con las calculadas como demuestra que a penas se salen de la línea recta con pendiente 1.

Los resultados representados en la Figura 5.17 muestran que pese a mantener la estructura de alta presión dos posiciones para los Mo en coordinación 4, la dispersión en frecuencia de los modos asignados únicamente a

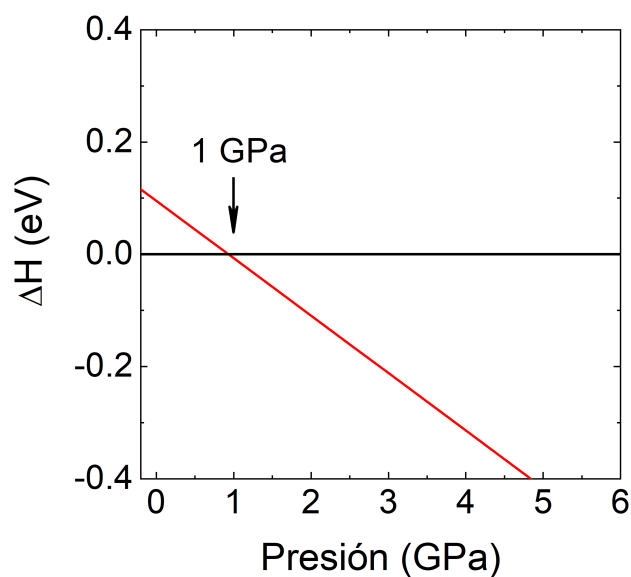


Figura 5.16: Dependencia en presión de la diferencia de entalpía de la fase de alta presión del MgMoO_4 (línea roja) determinada en este trabajo y calculada mediante primeros principios por nuestros colaboradores de la Universidad de La Laguna (A.Muñoz, Comunicación privada 2020) con respecto a la entalpía de la fase de baja presión (línea negra) del mismo compuesto.

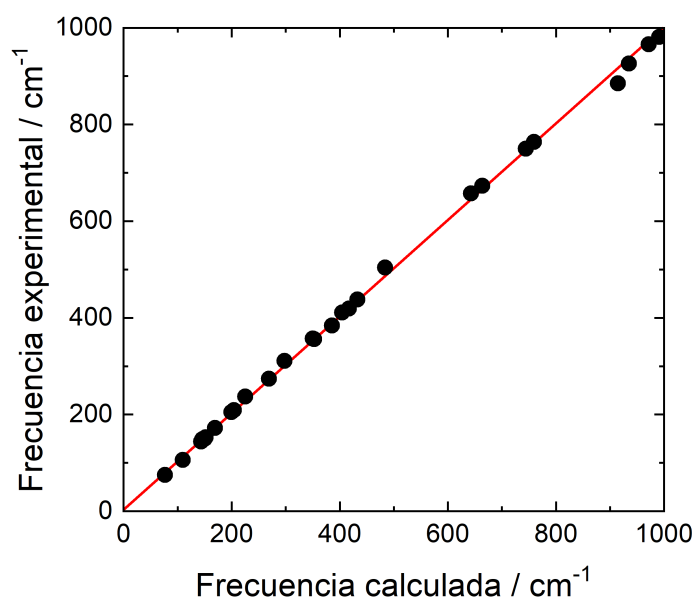


Figura 5.17: Frecuencias experimentales [1] de los modos activos Raman del MgMoO_4 en función de las frecuencias calculadas por nuestros colaboradores a una presión similar de la fase de alta presión del compuesto. La línea continua tiene una pendiente igual a la unidad.

enlaces Mo-O por Coelho *et al* [1] tienen un origen más complejo no pudiendo servir para extraer conclusiones estructurales a partir de ellos.

Capítulo 6

Conclusiones

En el presente trabajo se ha utilizado la técnica de difracción de rayos X con monocristal para resolver la estructura cristalina del Molibdato de magnesio MgMoO_4 a alta presión. Se muestran las conclusiones más importantes obtenidas a lo largo del estudio:

- La fase β - MgMoO_4 sufre una transición de fase de primer orden e isosimétrica a ~ 1.4 GPa. Esta transición contrae los ejes a y b y expande el parámetro c generando así un aumento del ángulo monoclinico β y un colapso del volumen de la celda unidad del 6 %. Esto implica que la transición de fase es de primer orden.
- Con varios ejemplos se ha puesto en claro que existen ocasiones en las que la difracción de rayos X con monocristal no es efectiva para resolver transiciones de fase inducidas en presión ya que no siempre los monocristales sobreviven como monocristales las transiciones de fase si el colapso de volumen es demasiado grande.
- Se ha evidenciado la potencia de la difracción con monocristal al obtener información en 3D. Medidas casi directas de los parámetros de malla (indexaciones), acceso a mayor número de reflexiones y medidas más precisas de sus intensidades promueven que en experimentos de alta presión, en los que una muestra sufre una transición de fase a una nueva estructura desconocida, la difracción con monocristal parece la técnica a utilizar.
- Se ha comprendido la limitación que generan las estructuras monoclinicas en cuanto a su compresión no coincidiendo los ejes principales de los elipsoides de compresibilidad con los ejes de sus celda unidad. Así mismo se han obtenido los coeficientes de compresibilidad de los tres ejes del elipsoide de compresibilidad para la fase de alta presión del MgMoO_4 .
- Se ha demostrado que los datos presión-volumen de la fase de alta presión del MgMoO_4 siguen una ecuación de estado EOS Birch-Murnaghan de 3^{er} orden con un volumen a presión ambiente de $V_0 = (603.5 \pm 0.5) \text{ \AA}^3$, un módulo de incompresibilidad (bulk) $B_0 = (115 \pm 7) \text{ GPa}$ y una derivada con la presión de $B'_0 = (4.6 \pm 1.8)$. Teniendo en cuenta que de acuerdo con Coelho et al. [1] la transición de fase que sufre el MgMoO_4 es irreversible, esta es la primera vez que se ha obtenido un valor para el volumen de la nueva fase a presión ambiente.
- La resolución estructural con el Software ShelXT [39] ha sido mucho más rápida que con el ShelXS [41], pero conduciendo a resultados compatibles.
- Todas las resoluciones estructurales pueden considerarse como válidas tras obtener parámetros de refinamiento R1 del orden del 3 %.
- Se ha demostrado que las conclusiones que Coelho *et al* eran erróneas y que la estructura de alta presión del MgMoO_4 es del tipo α - NiMoO_4 descrita en el grupo espacial C2/m y donde ambos Mo presentes en la estructura aumentan su coordinación de 4 a 4+2 alineándose a lo largo del eje c .

Apéndice A

Anexo 1

.hkl

0	2	0	1742.95	123.211	1
0	-2	0	1889.38	123.035	1
0	-4	0	240732.	3869.36	1
0	4	0	239989.	3848.67	1
0	-4	1	1892.33	170.943	1
0	4	-1	1966.81	178.197	1
0	-4	-1	1949.45	185.233	1
0	-6	0	277528.	4607.86	1
0	6	0	275995.	4595.98	1
0	-6	1	39768.0	1094.16	1
0	-6	-1	39703.4	1162.69	1
0	6	-1	38820.9	1152.72	1
0	8	0	31902.0	1067.62	1
0	-8	0	31673.6	1097.55	1
0	-8	1	14006.3	669.449	1
0	-8	-1	13074.0	695.715	1
0	8	-1	12965.5	679.565	1
0	-8	-2	16059.9	803.392	1
0	8	-2	14582.6	767.205	1
0	-10	0	67698.0	1867.21	1

.ins

```
TITL MMO_p04s_dcrrp in C2/m
REM C2/m (12 with fixed user cell (not necessary: std = user cell)!)
CELL 0.41115 9.644438 8.828335 7.610627 90.0000 113.7303 90.0000
ZERR 6.00 0.000872 0.000090 0.002167 0.0000 0.0215 0.0000
LATT 7
SYMM -x, y, -z
SFAC O Mg Mo
UNIT 24.00 6.00 6.00
TREF
HKLF 4
END
```

Apéndice B

Anexo 2

En el programa ShelXL [42] se define el parámetro R1 como:

$$R1 = \frac{\sum ||F_0| - |F_c||}{\sum |F_0|}$$

dónde F_0 son las raíces cuadradas de los factores de estructura obtenidos experimentalmente para cada hkl y F_c son las raíces cuadradas de los factores de estructura calculados por el software.

Una estructura idealmente resuelta conduciría a un valor de R1 del 0 %. R1 es el valor citado después de completar la determinación de la estructura para describir su calidad final y general. Hoy en día, la comunidad científica acepta que para valores del parámetro R1 por debajo del 10 % está bien resuelta la estructura.

Asimismo, existen otros indicadores de validez como el parámetro wR2 se define de manera similar, pero se refiere a valores de F_0^2 (que corresponden a las intensidades medidas, como se explicó previamente). Debido a los cuadrados, wR2 es siempre mayor que R1. Un tercer criterio importante es el valor de GooF. No solo tiene en cuenta la diferencia F_0 , sino también el número de reflexiones y parámetros utilizados. El GooF debe tener un valor cercano a uno al final de todos los pasos de refinamiento.

No obstante, a lo largo de nuestro trabajo únicamente se ha considerado como indicador de la validez de la resolución estructural el parámetro R1.

Bibliografía

- [1] M.N. Coelho, P.T.C. Freire, M. Maczka, C. Luz-Lima, G.D. Saraiva, W. Paraguassu, A.G. Souza Filho, and P.S. Pizani. High-pressure raman scattering of mgmoo4. *Vibrational Spectroscopy*, 68:34 – 39, 2013.
- [2] M Maczka, AG Souza Filho, W Paraguassu, PTC Freire, J Mendes Filho, and J Hanuza. Pressure-induced structural phase transitions and amorphization in selected molybdates and tungstates. *Progress in materials science*, 57(7):1335–1381, 2012.
- [3] V. B. Mikhailik, H. Kraus, D. Wahl, and M. S. Mykhaylyk. Studies of electronic excitations in mgmoo4, camoo4 and cdmoo4 crystals using vuv synchrotron radiation. *physica status solidi (b)*, 242(2):R17–R19, 2005.
- [4] V B Mikhailik, H Kraus, M Itoh, D Iri, and M Uchida. Radiative decay of self-trapped excitons in CaMoO4 and MgMoO4 crystals. *Journal of Physics: Condensed Matter*, 17(46):7209–7218, nov 2005.
- [5] John S O Evans. Negative thermal expansion materials. *Journal of the Chemical Society, Dalton Transactions*, (19):3317–3326, 1999.
- [6] SC Abrahams. Crystal structure of the transition-metal molybdates and tungstates. iii. diamagnetic α -znmoo4. *The Journal of Chemical Physics*, 46(6):2052–2063, 1967.
- [7] C Luz-Lima, JC Batista, PTC Freire, GP de Sousa, FEP dos Santos, J Mendes Filho, BC Viana, and GD Saraiva. Temperature-dependent raman spectroscopy studies of phase transformations in the k2wo4 and the mgmoo4 crystals. *Vibrational Spectroscopy*, 65:58–65, 2013.
- [8] Marina Teresa Candela de Aroca. Resolución de la estructura cristalina del paracetamol en base a la difracción de rayos x en polvo, 6 2017.
- [9] Professor Steven H. Simon. *Lecture Notes for Solid State Physics*. 1 2012.
- [10] Ana Cros. Modelo bidimensional de la esfera de ewald, 2010.
- [11] Ingeniería y Agrimensura Facultad de Ciencias Exactas. Difracción de rayos x. <https://www.fceia.unr.edu.ar/matcon/apuntes/cap02.pdf>.
- [12] Javier Ruiz Fuertes. *Structural, vibrational, and optical properties of cuproscheelite at high pressure*. PhD thesis, Universitat de València, 2012.
- [13] Jeremy Karl Cockcroft. Single-crystal versus powder diffraction. laue classes. <http://pd.chem.ucl.ac.uk/pdnn/symm4/crystal.htm>.
- [14] Edmundo Fraga López. Celda de alta presión y temperatura para el estudio de la hidratación de cementos” in situ” mediante radiación sincrotrón. 2019.
- [15] Rubén Alonso Salas. Evolución estructural de perovskitas azro3 sometidas a presión. 2020.
- [16] ML Zambrano, R Ochoa, J Valderrama, and R Moreno-Fúquene. Determinación estructural de monocristales: el problema de la fase. *Revista Colombiana de Química*, 25(1, 2):69–78, 1996.

- [17] José Antonio Barreda Argüeso et al. Técnicas espectroscópicas para micromuestras en condiciones extremas: fenómenos luminiscentes y transiciones de fase a altas presiones. 2015.
- [18] Wintersemester C. Gros. Thermodynamik and statistische mechanik - theoretische physik v, chapter 6. <https://www.fceia.unr.edu.ar/matcon/apuntes/cap02.pdf>, 2017/18.
- [19] Gregg Jaeger. The ehrenfest classification of phase transitions: introduction and evolution. *Archive for history of exact sciences*, 53(1):51–81, 1998.
- [20] Sergio Alejandro Cannas. Estabilidad y transiciones de fase de primer orden. <https://www.famaf.unc.edu.ar/cannas/NotasTermoI/TermoI-15-cap11.pdf>, 2010.
- [21] Tomoo Katsura and Yoshinori Tange. A simple derivation of the birch–murnaghan equations of state (eoss) and comparison with eoss derived from other definitions of finite strain. *Minerals*, 9(12):745, 2019.
- [22] R. J. Angel. Equations of State. *Reviews in Mineralogy and Geochemistry*, 41(1):35–59, 01 2000.
- [23] Jaime Hondal Malanda et al. Sistemas mixtos de metales de transición y tierras raras: efecto de la presión hidrostática. 2019.
- [24] D Santamaría-Pérez. Experimentos a alta presión y alta temperatura: Ventanas al universo/high-pressure high-temperature experiments: Windows to the universe. *Física de la Tierra*, 23:11, 2011.
- [25] Reinhard Boehler. Diamond cells and new materials. *Materials Today*, 8(11):34 – 42, 2005.
- [26] Reinhard Boehler. New diamond cell for single-crystal x-ray diffraction. *Review of Scientific Instruments*, 77(11):115103, 2006.
- [27] HK Mao, J-A Xu, and PM Bell. Calibration of the ruby pressure gauge to 800 kbar under quasi-hydrostatic conditions. *Journal of Geophysical Research: Solid Earth*, 91(B5):4673–4676, 1986.
- [28] Martín Martínez-Ripoll. Crystallography-cristalografia. <https://www.xtal.iqfr.csic.es/Cristalografia/index.html>.
- [29] Pamela C. Burnley. Teaching mineral physics, 2016.
- [30] What is a beamline? <https://www.esrf.eu/about/synchrotron-science/beamline>, 2020.
- [31] J Ruiz-Fuertes, A Hirsch, A Friedrich, B Winkler, L Bayarjargal, W Morgenroth, L Peters, G Roth, and V Milman. High-pressure phase of lapo 4 studied by x-ray diffraction and second harmonic generation. *Physical Review B*, 94(13):134109, 2016.
- [32] Javier Ruiz-Fuertes, Domingo Martínez-García, Tomás Marqueño, Daniel Errandonea, Simon G MacLeod, Thomas Bernert, Eiken Haussühl, David Santamaria-Perez, Jordi Ibáñez, Anitha Mallavarapu, et al. High-pressure high-temperature stability and thermal equation of state of zircon-type erbium vanadate. *Inorganic chemistry*, 57(21):14005–14012, 2018.
- [33] J. Ruiz-Fuertes, T. Bernert, D. Zimmer, N. Schrodtt, M. Koch-Müller, B. Winkler, L. Bayarjargal, C. Popescu, S. MacLeod, and K. Glazyrin. Ambient-temperature high-pressure-induced ferroelectric phase transition in camnti2o6. *Phys. Rev. B*, 96:094101, Sep 2017.
- [34] Clemens Prescher and Vitali B. Prakapenka. Dioptas: a program for reduction of two-dimensional x-ray diffraction data and data exploration. *High Pressure Research*, 35(3):223–230, 2015.
- [35] Robert Englemore and Allan Terry. Structure and function of the cryalis system. In *Proceedings of the 6th International Joint Conference on Artificial Intelligence - Volume 1*, IJCAI’79, page 250–256, San Francisco, CA, USA, 1979. Morgan Kaufmann Publishers Inc.
- [36] IUCr. *International Tables for Crystallography, Volume A: Space Group Symmetry*. International Tables for Crystallography. Kluwer Academic Publishers, Dordrecht, Boston, London, 5. revised edition edition, 2002.

- [37] Javier Gonzalez-Platas, Matteo Alvaro, Fabrizio Nestola, and Ross Angel. Eosfit7-gui: a new graphical user interface for equation of state calculations, analyses and teaching. *Journal of Applied Crystallography*, 49(4):1377–1382, 2016.
- [38] Matthew J Cliffe and Andrew L Goodwin. Pascal: a principal axis strain calculator for thermal expansion and compressibility determination. *Journal of Applied Crystallography*, 45(6):1321–1329, 2012.
- [39] George M Sheldrick. Shelxt–integrated space-group and crystal-structure determination. *Acta Crystallographica Section A: Foundations and Advances*, 71(1):3–8, 2015.
- [40] Louis J Farrugia. Wingx and ortep for windows: an update. *Journal of Applied Crystallography*, 45(4):849–854, 2012.
- [41] George M Sheldrick. Phase annealing in shelx-90: direct methods for larger structures. *Acta Crystallographica Section A: Foundations of Crystallography*, 46(6):467–473, 1990.
- [42] George M Sheldrick. Crystal structure refinement with shelxl. *Acta Crystallographica Section C: Structural Chemistry*, 71(1):3–8, 2015.
- [43] Koichi Momma and Fujio Izumi. VESTA3 for three-dimensional visualization of crystal, volumetric and morphology data. *Journal of Applied Crystallography*, 44(6):1272–1276, Dec 2011.